الكيمياء العامة –1

الجزء النظري

السنة : الأولى – كيمياء

القسم : الكيمياء

كلية العلوم – جامعة دمشق

منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم



الكيمياء العامة –1

(الجزء النظري)

الدكتور عدنان صلاح الحبش

مدرّس بكلية العلوم

الدكتورة نسرين شبه الوتار

مدرّس بكلية العلوم

جامعة دمشق

الفهرس

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم

تعنى الكيمياء بدراسة المادة بما فيها التركيب والبنية والخواص الفيزيائية والتفاعلات الحاصلة بينها.

يُعدّ علم الكيمياء -Chemistry أحد أهمّ العلوم الرئيسة في الحياة منذ القدم ، لما له من أهمية بالغة على حياة الإنسان وتطوره في شتى الميادين. ونظراً لاتساع هذا العلم وتعدد اتجاهاته واستخداماته ، فقد تمّ اصطلاحا تقسيم الكيمياء إلى خمسة مجالات : الكيمياء العضوية – Organic Chemistry والكيمياء اللاعضوية – Inorganic Chemistry والكيمياء الفيزيائية – Physical Chemistry والتحليلية – Analytical Chemistry والكيمياء الحيوية – Biochemistry ، بالإضافة إلى الكيمياء الإشعاعية – Radiochemistry.

وكما أن فروع الشجرة الرئيسة تقسم بدورها إلى أغصان ، فإن كل فرع من الفروع الآنفة الذكر يقسم بدوره إلى فروع ثانوية ؛ فعلى سبيل المثال ، تضم الكيمياء الفيزيائية كلاً من علم الترموديناميك وعلم السطوح وعلم الكيمياء الكوانتية وعلم الكيمياء الضوئية بالإضافة إلى الحركية الكيميائية والكيمياء الكهربائية.

يُعدّ مقرر الكيمياء العامة (بشقيه 1 و2) كمدخل لدراسة علم الكيمياء بالنسبة لطلاب الكيمياء بشكلٍ خاص ؛ ولجميع دارسي الكليات العلمية التطبيقية من طبّ وصيدلة ومعظم كليات الهندسة ، على اختلاف تخصصاتها.

يشتمل هذا الكتاب على أهم المواضيع الأساسية والضرورية في الكيمياء ، التي تطرق في جميع المراجع الحديثة للكيمياء العامة ؛ واللازمة سواء للدارسين لعلم الكيمياء ، أو المهتمين به. ويأتي كتاب الكيمياء العامة هذا نتيجة

خبرة سنوات طويلة في مجال تدريس هذا المقرر لطلاب كلية العلوم وغيرها من الكليات الطبية والهندسية في جامعة دمشق أو غيرها.

يتضمن الكتاب خمسة عشر فصلاً ، استهل الفصل الأول بالتعريف بالمادة وخواصها ، وتحدّث الفصل الثاني عن البنية الذرية للمادة ، وتبعه الفصل الثالث بالعلاقات المرتبطة ببنية المادة ، ثم أتى الفصل الرابع بالجدول الدوري وخصائصه الدورية ، وتحدث الفصل الخامس عن قوانين الاتحادات الكيميائية وتطرّق الفصل السادس إلى نبذة عن الكيمياء الإشعاعية ، وفي الفصل السابع ذكرت الغازات ، أما الفصل الثامن فقد عرض للنظرية الحركية الجزيئية ، وتابع الفصل التاسع السوائل وتغيراتها ، أما الفصل العاشر فقد دار حول الأجسام الصلبة ، وعرض الفصل الحادي عشر إلى المزائج والخلائط (المحاليل) خصائصها وتحضيرها ، وتحدّث الفصل الثاني عشر عن الأكسدة والإرجاع والفصل الثالث عشر تناول بإسهاب كيمياء العناصر الرئيسية ، في حين عرض الفصل الرابع عشر العناصر الثانوية (الانتقالية) ، وأخيراً اختتم الفصل الخامس عشر بموجز سريع عن الروابط الكيميائية.

لقد لجأنا إلى ذكر المصطلحات العلمية المستخدمة في هذا الكتاب باللغة الانكليزية إلى جانب الكلمة الموافقة في اللغة العربية الأم ؛ وذلك ليعتاد الطالب على معرفتها وتعلمها، لتكون له ذخراً لغوياً علمياً في مسيرته العلمية. ودعّمنا ذلك أيضاً بكتابة عناوين الفصول والفقرات باللغة الانكليزية إلى جانب لغتنا العربية الجزلة التي نعتز بها. بالإضافة لذلك فقد أورنا في نهاية الكتاب قائمة بالمحتويات (الفهرس) باللغة الإنكيزية أيضاً. وقد تعمّدنا أسلوب التوضيح في طرح الأفكار المعروضة وإغناءها بوافرٍ من الأمثلة المحلولة وإلى جانبها فيض من التمارين غير المحلولة. ونودّ أن ننوّه إلى أن المصطلحات والرموز المستخدمة في متن هذا الكتاب مأخوذة من توصيات الاتحاد الدولي للكيمياء

التطبيقية والبحتة – IUPAC في مجال الكيمياء ، والاعتماد على جملة الواحدات الدولية وربطها بغيرها من جمل الواحدات المصادفة.

نتمنى أن نكون قد وفقنا بعمل هذا الكتاب لطلابنا الأعزاء في السنوات الجامعية الأولى من الكليات العلمية التطبيقية و المهتمين بدراسة علم الكيمياء.

ونأمل أن نكون بذلك قد أضفنا إلى المكتبة العربية لبنة جديدة من المعرفة العلمية يتزوّد بها طلابنا الأعزاء وينهلون من معينها الثرّ الذي لا ينضب ، لتكون لهم ذخراً وعوناً في تكوينهم العلمي وتأهيلهم الأكاديمي في مجالات دراستهم. علماً بأن نسبة مشاركة الدكتور الحبش كانت 95% ، في حين كانت نسبة مساهمة الدكتورة شبه الوتار 05% فقط.

وأخيراً نرجو من الله العلي القدير أن ينال هذا الكتاب القبول والاستحسان من قبل طلابنا الأعزاء. كما نتمنى على زملائنا الأكارم أن يتحفونا بآرائهم وألا يضنوا علينا بملاحظاتهم القيّمة حول هذا الكتاب ، والتي ستكون موضع اهتمامنا والحافز لنا على تحسينه وتطويره باستمرار.

والله ولي الأمر والتوفيق.

دمشق في 2016/03/12/

المؤلفان



يُدرّس مقرر الكيمياء العامة –1 في الفصل الأول

لطلاب السنة الأولى – كيمياء

بمعدل أربع ساعات أسبوعياً

ويتألف هذا المقرر من جزأين :

الأول – نظري ودرجته العظمى 70%

الثاني – عملي ودرجته العظمى 30%

الفصل الأول : المادة وخواصها الفيزيائية

Chapter -1: The Matter & Its Physical Properties

1. Introduction

1- تمهيد

قبل الحديث عن الخواص الفيزيائية للمادة لا بدّ من التطرق بإيجاز إلى الحديث عن المادة ذاتها ، مغزاها وبعض خواصها التي تحدد ملامحها.

فكثيراً ما يتكرر تعبير المادة في حياتنا اليومية للدلالة على أكثر من مفهوم بعينه وفي مواضع متعددة وكثيرة. ففي مجال الصناعة يُقال لقد استخدمت المادة كذا كمادة أولية في صناعة هذا المنتج أو ذاك. ويقال في الأسواق إن المادة الفلانية متوفرة (أو غير متوفرة) هذه الأيام ، وهنا يقصد بالمادة (أو مجموعة المواد) السلع المتوفرة أو ربما المفقودة. وكذلك فإنه يقال إن هذا المتجر يبيع المواد الغذائية (كسلع) مثلاً ، ومتجر آخر يبيع مواد المنظفات وثالث يبيع المواد البلاستيكية أو الجلدية أو المعدنية ... إلى ما هنالك ؛ ويُقصَد بأي منها الأصناف أو الأنواع لهذه السلع التي تباع في الأسواق. وفي مجال القضاء يستشهد المختصون بأقوالهم بالمادة رقم كذا من قانون كذا ؛ وبناءً على ذلك يصدرون أحكامهم وفتاواهم. كما يُستخدم مفهوم المادة في المجال اللغوي عند البحث في القواميس أو المعاجم عن أصل كلمة ما.

وأخيراً ، وليس آخراً ، فإن كلمة مادة تستخدم في مجال التعليم ؛ فيقال مثلاً : يجب على الطالب أن يدرس في المنهاج المدرسي أو الفصل الدراسي الجامعي الواحد عدداً محدداً من المواد الدراسية التي تقررها الجهات الأكاديمية المعنية. وحتى في أثناء العملية التعليمية ذاتها يقول الطلاب والمدرسون في بَدء الدرس لدينا الآن المادة كذا.

2- المادة من وجهة نظر فيزيائية – كيميائية

2. the Matter from Physiochemical Aspect

إن ما يعنينا ، نحن الدارسين للعلوم الطبيعية وبخاصة الفيزياء والكيمياء ، هو المدلول العلمي لمفهوم المادة.

فما هي المادة بالمفهوم العلمي للأشياء ؟

لنحاول إيجاد الجواب على تساؤلنا من خلال مشاهداتنا اليومية وخبراتنا المكتسبة. أينما تلفتنا من حولنا نجد أنواعاً أو أصنافاً مختلفة من المواد ، وبأشكالٍ متفاوتة كالحجر والخشب والورق والحديد والماء والهواء وغيره من الغازات .... إلخ. ومن خلال تلك المشاهدات والكثير غيرها ، نستطيع أن نعرّف المادة على النحو الآتي : المادة هي كل شيء من حولنا نحسّ به (له كتلة) ويشغل حيّزاً من الفراغ (له حجم).

إحساسنا بالشيء ، مهما كانت طريقة الحسّ المتبعة للتعرّف عليه (كالبصر ، أو السمع أو الشمّ أو اللمس أو الذوّق ....) واحتلال هذا الشيء لحيّز من الفراغ يعطيه كنهه المادي ويجعلنا نطلق عليه الجسم المادي أو المادة اختصاراً.

3- الخواص الفيزيائية للمادة 3. Physical Properties of Matter

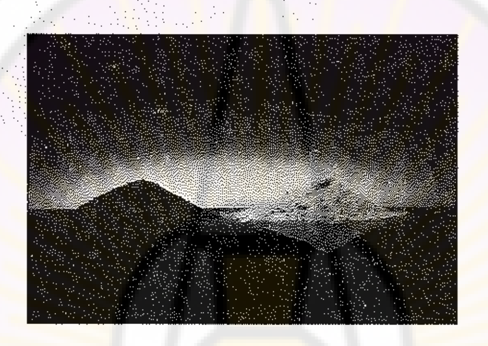
تستطيع التعرّف على صديقك من خلال مظهره الجسدي (طوله ، وزنه ، لون بشرته أو لون عينيه أو لون شعره ، .... إلخ). وذات الشيء يكون صحيحاً بالنسبة للمواد الكيميائية.

لدى قيامك بصنع فطيرة (أو كعكة) فإنك تستطيع أن تميّز السكر من الماء. لأنك تعلم أن السكر مثلاً يتكوّن من جسيمات صغيرة (دقائق) Particles– بيضاء صلبة ؛ في حين أن الماء سائل عديم اللون. كذلك فإن عصير قصب

السكر يكون سائلاً بلون فاتح أو غامق ويكون عادة أكثف من الماء (أي أن انسكابه أبطأ من الماء).

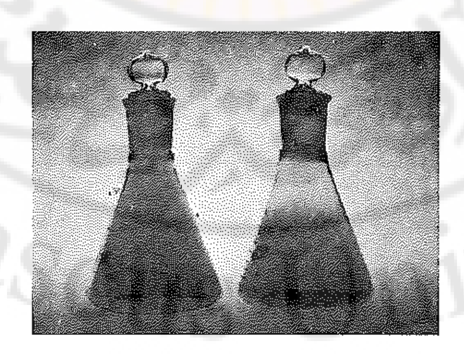
تدعى مثل تلك الصفات أو الخواص التي يمكن أن تلاحظ أو تقاس من دون إحداث أي تغيّر في تركيب المادة بالخواص الفيزيائية Physical Properties-. فعلى سبيل المثال إن العنصرين الكيميائيين الحديد Fe- والكبريت S- كلاهما صلب عند درجة حرارة الغرفة ، ويختلفان باللون بشكل واضح ، انظر الشكل-1.

الشكل-1- على اليمين: كومة من الكبريت الأصفر ، وعلى اليسار: كومة من فلز للحديد.



في حين يختلف البروم Br_2- السائل عن اليود I_2- الصلب في حالتيهما الفيزيائية وكذلك في لونيهما الأصفر والأزرق على التوالي ، انظر الشكل-2.

الشكل-2- اليمين: محلول اليود الأزرق البنفسجي و اليسار: اليود الأصفر البرتقالي.



وغالباً ما يعكس الشكل الخارجي للجسم الصلب الترتيب الخارجي لدقائقه. فعلى سبيل المثال ، إن قطعة من بيريت الحديد Iron Pyrite (المدعو بالذهب الزائف ، الشكل-3) المؤلفة من الحديد والكبريت تشكل بلورات مكعبة تعكس ترتيب الذرات داخل البلورة.

الشكل-3- بيريت الحديد FeS (المدعو بالذهب الزائف).



إن الجسم الممسوك باليد نسخة متنامية لترتيب مكعبي لذرات الحديد والكبريت في البلورة الصلبة. إن العلاقة بين البنية الملاحظة للجسم وترتيب الدقائق التي يتألف منها هي أحد الأسباب التي سحرت العلماء طويلاً نتيجة الأشكال البلورية الفاتنة التي تملكها البلورات Crystals والفلزات Minerals عموماً.

وهكذا يمكن القول بأن الخواص الفيزيائية للمواد تسمح لنا بالتعرّف على عالم المادة وتصنيف محتوياتها.

4- حالات المادة 4. States of Matter

خاصة مفيدة جداً وتلاحظ بسهولة هي حالة المادة الفيزيائية أو ما يُسمى طورها. ولقد اصطلح العلماء على تسمية الحالة الفيزيائية للمادة بالنسبة لوضع المادة الموجودة عليه بالأصل ، أي عند درجة حرارة الغرفة أو ما جاورها.

وبناءً عليه يوجد ثلاث حالات تقليدية (Classical States) للمادة هي :

▪ الحالة الصلبة –Solid :

ويمكن التعرّف عليها بسهولة ، لأنها تأخذ شكلاً صلداً وحجماً ثابتاً ؛ ويكون تغيرها طفيفاً (صغيراً جداً) مع كلٍ من درجة الحرارة والضغط.

▪ الحالة السائلة –Liquid :

تشبه الحالة الصلبة بامتلاكها حجماً ثابتاً ، لكن السائل هو مائع لأنه لا يأخذ شكلاً محدداً وإنما يأخذ شكل الإناء الذي يوضع فيه ؛ ويكون تأثر الحالة السائلة بالحرارة والضغط أكبر قليلاً من الحالة الصلبة.

▪ الحالة الغازية –Gas :

تشبه الحالة الغازية السوائل في سيلانها أو انتشارها ، لكن الغازات تتمدد لتشغل وتملأ أي حجم يتاح لها أو تتواجد فيه ؛ ويتغير حجمها بتغير درجة الحرارة والضغط بشكل ملحوظ. ويلاحظ من أجل معظم المواد أن حجم الطور الصلب يكون أقل من حجم ذات الكتلة للطور السائل لكن حجم نفس الكتلة للطور الغازي يكون أكبر بكثيرٍ جداً. ويفترض أن جميع المواد تتواجد في الحالة الصلبة عند درجات الحرارة المنخفضة جداً. وهكذا فإنه عندما ترتفع درجة الحرارة فإن المواد الصلبة تنصهرعموماً لتشكل السوائل. وأخيراً ، إذا ارتفعت درجة الحرارة بشكلٍ كافٍ ، فيمكن للسوائل أن تتبخر مشكّلة غازات.

وهناك حالة رابعة للمادة غير تقليدية تدعى بـــ :

▪▪ حالة البلازما (الهيولى) –Plasmas :

لقد ثبت أن ارتفاع درجة الحرارة لا يؤدي فقط إلى تزايد في الطاقة الحركية للجزيئات (قانون مكسويل) وإنما يؤدي أيضاً إلى ازدياد في طاقة الدقائق

(الذرات أو الأيونات) المؤلفة للجزيء. وهكذا فعند درجات حرارة مرتفعة بشكلٍ كافٍ ، يضعف الارتباط بين الأجزاء داخل الجزيء وتتكسر الروابط ؛ مما يؤدي إلى تفكك الجزيئات إلى أيونات ، ويكتسب الجسم حالة جديدة تدعى البلازما (الهيولى: الحالة المائعة). فالبلازما هي غاز متأين يتكوّن من جزيئات معتدلة وذرات وأيونات موجبة وأيونات سالبة وإلكترونات حرة ودقائق أخرى.

إن اجتماع كل الأنواع من تلك الدقائق يكوّن مزيجاً غازياً خاصاً يُمثل البلازما. فعلى سبيل المثال، إن اجتماع النيترونات يُعدّ غازَ نيتروني ، وأيضاً اجتماع البروتونات يكوّن غاز بروتوني وكذلك فإن اجتماع الإلكترونات يكوّن غازاً إلكترونياً. إن العدد الكلي (الإجمالي) للجسيمات الموجبة الشحنة والسالبة الشحنة يفرض الاعتدال الكهربائي للبلازما.

تكمن الخواص الأساسية للبلازما في درجة حرارتها المرتفعة K $(10^9 - 10^3)$ وتكون ناقليتها الكهربائية كبيرة بسبب الحركة الشديدة للجسيمات الحرة المشحونة. ولا يوجد سطح بيني واضح بين البلازما والغاز ؛ كالذي يكون بين (الغاز – سائل) و(غاز – صلب).

تملك البلازما خواص الغاز الكامل وتتمثل معادلة حالته ، وهذا ما يطلق عليها بالغاز الموصل. وفي فيزياء البلازما يُعبّر عن درجة الحرارة بالإلكترون – فولط ، ويساوي (1 eV ≈ 11600 K) هذا يعني أن درجة الحرارة تكافيء مفهوم الطاقة الحرارية (الحركية) للجسيمات الموجودة في البلازما ، وهذا بدوره يجعلها مختلفة عن الغازات ولا تشبهها.

وإذا كانت الطاقات الرئيسة لجسيمات البلازما ، بغض النظر عن طبيعتها ، متماثلة فنكون أمام بلازما متساوية الدرجة. وعندئذ تقاس درجة حرارة هذه البلازما بالعشرينات والمئات من الإلكترون – فولط ؛ هذا يعني بملايين

درجات الكلفن ؛ لذلك فإن البلازما المتساوية الدرجة تدعى أحياناً بالبلازما الحارة. وتتواجد البلاسما بشكل طبيعي في الجزء الخارجي من جو الأرض والغلاف الجوي للنجوم وهي تشكل الهالة -Aurura الجميلة حول قرص الشمس وغيرها من النجوم.

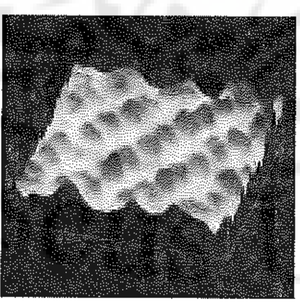
يمكن لجميع الخواص الفيزيائية الموصوفة آنفاً أن تلاحظ عبر حواسنا البشرية

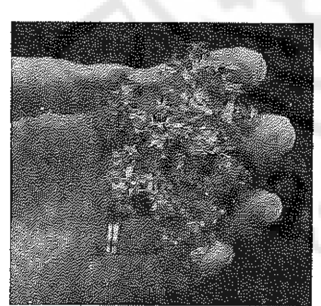
وأن تشير إلى عينات مادية كبيرة بشكل كاف لتشاهد وتقاس وتعالج ؛ وتوصف أمثال هذه العينات بالماكروسكوبية – Macroscopic. وعلى نقيض ذلك ، فإن العينات المايكروسكوبية – Microscopic تكون صغيرة جداً بحيث يمكن مشاهدتها من خلال المجهر فقط ، ومثالها : الخلايا الحيّة والمتعضيات المجهرية. إلا أن بنية المادة التي تهم الكيميائيين فعلاً تكون تحت مرتبة المايكرسكوب وتدعى بتحت المجهرية – Super-microscopic وتخصّ الذرات والجزيئات.

تكمن الفكرة الأساسية للكيمياء في أن تظهر الأشياء كما تحدث بسبب طبيعة أجزائها التي تكون صغيرة جداً بشكل لامتناهٍ. لذلك فإن التخيّل يتطلب اكتشاف أفكار مفيدة تربط سلوك تلك الأجزاء الصغيرة بسلوك المواد الكيميائية في العالم الماكروسكوبي ويوضح الشكل-4 نماذج للعينات الثلاث.

الشكل-4- نماذج لعينات على المستوى الماكرو – المايكروسكوبي.



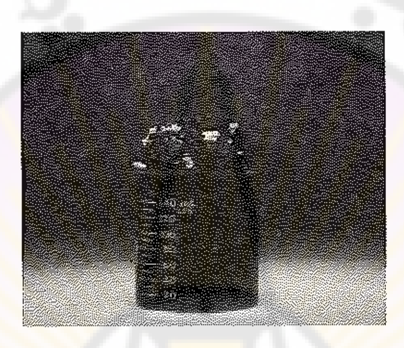




5. Elements and Atoms   5- العناصر والذرات

لدى تسخين سكر المائدة (السكروز) يتفكك في سلسلة معقدة من التحولات الكيميائية التي تعطي اللون البني بطعم الكراميل المر. ولكن إذا سخن لزمن أطول عند درجة حرارة مرتفعة بشكل كافٍ فإنه يمكن أن ينقلب بالكامل إلى مادتين أخريين نقيتين هما الكربون الصلب وبخار الماء ؛ انظر الشكل-5.

الشكل-5- يمكن للسكروز أن يتفكك باستخدام حمض الكبريت ليشكل الكربون (الأسود الصلب) والماء (المشاهد كبخار يتصاعد فجأة من كأس البيشر).



علاوة على ذلك ، إذا ما جمعنا الماء المنطلق ومررنا فيه تياراً كهربائياً فإنه يتفكك بدوره إلى الهيدروجين والأكسجين النقيين.

تدعى المواد النقية كالكربون والهيدروجين والأوكسجين والتي تكون مؤلفة من نوع واحد من الذرات بالعناصر. فالعناصر هي مواد نقية مؤلفة من نوعٍ واحدٍ فقط من الذرات ، ومثالها إضافة لما ذكر الحديد والنحاس والألمينيوم .... إلخ.

ما يزيد عن مائة وأحد عشر عنصراً معروفاً حتى أيامنا هذه ؛ وحوالي تسعين عنصراً منها موجود في الطبيعة بشكل تلقائي ، في حين أن الباقي قد صنع من قبل العلماء. ويملك كل عنصر من العناصر الكيميائية المعلومة اسماً ورمزاً.

فمثلا ، يُعطى عنصر الكربون الرمز (C) والكبريت (S) والحديد (Fe) ويرمز للنحاس (Cu) والقصدير (Sn) والرصاص (Pb) والزئبق (Hg) والفضة (Ag) والذهب (Au) والبلاتين (Pt) ...إلخ.

لقد أدرجت العناصر الـــ 111 في جدول معروف يدعى بالجدول الدوري للعناصر الكيميائية : The Periodic Table of Chemical Elements.

الشكل-6- الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

Metals

Metalloids

Nonmetals

1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	8B (9)	8B (10)	1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)
1 H																1 H	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 **Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110	111							

*Lanthanide Series

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

**Actinide Series

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

وتعدّ النقاط الآتية مهمة ودليلاً لتفهم مضمون الجدول الدوري :

1- تظهر المعادن – Metals باللون الأزرق ، وأشباه المعادن – Metalloids باللون الأخضر واللامعادن – Nonmetals باللون الأصفر.

2- تسمى الأسطر الأفقية بالأدوار –Periods ، والأسطر العمودية بالفصائل – Groups.

3- أشير للفصائل بأرقام من 1 إلى 8 مع حرف A (لعناصر المجموعات الرئيسة) أو مع حرف B (لعناصر المجموعات الثانوية أو الانتقالية).

4- تملك بعض المجموعات أسماء شائعة ؛ فالمجموعة 1A تدعى بالمعادن القلوية ، والمجموعة 2A تدعى بالمعادن القلوية الترابية ، والمجموعة 7A

بالهالوجينات ، وتدعى المجموعة 8A بالغازات النبيلة (أو الخاملة) ؛ ولقد أدرجت العناصر الكيميائية بحسب الترتيب المتزايد لأعدادها الذريّة (Z).

الذرة هي أصغر أجزاء العنصر الذي يحتفظ بالخواص الكيميائية للعنصر ؛ وتقوم الكيمياء المعاصرة على فهم طبيعة المستوى الذري وشرحها.

ويمكن للعنصر الواحد أن يمتلك (أحياناً) على أكثر من نوع ذري تدعى بالنظائر –Isotopes. وتدعى العناصر التي يكون لها نظائر بالعناصر الخليطة ، وعلى عكس ذلك تكون العناصر التي لا تملك نظائر نقية ويبلغ عددها واحداً وعشرين عنصراً.

وتعرّف النظائر بأنها ذرات عنصر تساوت فيها أعداد البروتونات (أو الإلكترونات) واختلفت أعداد النترونات. وبذلك فإن ذرات النظير الواحد تتشابه في خواصها الكيميائية وتختلف في خواصها الفيزيائية.

وتدعى الأشكال المختلفة لذرات ذات العنصر الكيميائي بالنيوكليدات أو النظائر. فالنظائر هي ذرات العنصر نفسه تملك ذات العدد الذري Z لكنها تختلف بالعدد الكتلي A. لذلك تملك النظائر الخواص الكيميائية نفسها ، لكنها تختلف في خواصها الفيزيائية.

6- المركبات والجزيئات 6. Compounds and Molecules

تشير المواد النقية كالسكر والماء المؤلفة من عنصرين مختلفين أو أكثر إلى المركبات الكيميائية. فالمركبات الكيميائية هي مواد نقية مؤلفة من عنصرين مختلفين أو أكثر. ورغم أن عدد العناصر الكيميائية المعلومة هو مائة وأحد عشر عنصراً فإنه لا يبدو حداً عملياً لعدد المركبات التي يمكن أن تصنع من تلك العناصر الـــ 111.

فهناك ، حتى هذه الأيام ، ما يزيد عن 12 مليون مركباً معروفاً ، ويضاف إلى قائمة المركبات حوالي نصف مليون مركباً جديداً كل عام ؛ ويرتبط في أي مركب ذرات أكثر من عنصر واحد بأسلوب مميز لذلك المركب. وعندما تصبح العناصر جزءاً من المركب فإن خصائصها الأصلية المميزة كاللون والصلابة ونقطة الانصهار أو الغليان تستبدل بالخصائص المميزة للمركب.

لاحظ مثلاً أن سكر المائدة (المعروف بسكر القصب -Sucrose) يتألف من ثلاثة عناصر هي :

- الكربون – الذي يكون عادة مسحوقاً أسود ويوجد في السكر بشكل آخر.
- الهيدروجين – وهو أخف الغازات .
- الأوكسجين – وهو الغاز الضروري للكائنات الحية.

فالسكر جسم أبيض صلب بلوري الشكل يملك خواصاً مغايرة تماماً لأي من عناصره الثلاث المكوّنة له.

وإنه لمن المهم التمييز بين مزيج مؤلف من عناصر ومركب مؤلف من عنصرين. فالحديد والكبريت يمكنهما أن يمتزجا بنسب مختلفة ليشكلا خليطاً -Alloy منهما ، انظر الشكل-1 في الصفحة-3.

ويمكن لهذين العنصرين أيضاً أن يتحدا ليشكلا المركب الكيميائي Chemical -Compound المعروف ببيريت الحديد -Iron pyrite ، انظر الشكل-3.

ولكن هذا النوع من الاختلاف لا يمكن أن يحدث ليس فقط لأن بيريت الحديد (الذي يملك تركيباً بنسبة مئوية وزنية محددة : S %46.55 و Fe %53.45) يبدي سمات تخصّ ذاته ، وتختلف عن تلك التي تخصّ الحديد أو الكبريت أو لمزيج منهما.

وهكذا فإنه ثمّة اختلافان رئيسيان بين المزائج والمركبات :

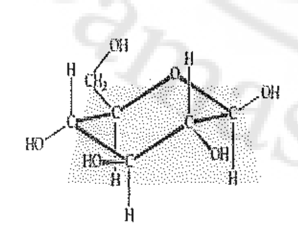
▪ تملك المركبات خواصاً متميزة من عناصرها الأم.

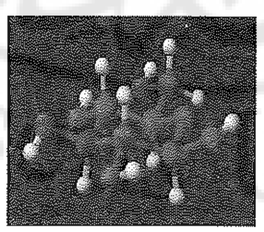
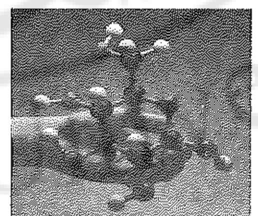
▪▪ تتكوّن المركبات بنسبٍ مئوية وزنية محددة من عناصرها المشكلة لها.

تتكون بعض المركبات كملح الطعام NaCℓ من الأيونات -Ions (وهي ذرات أو مجموعات ذرية مشحونة) وبعضها الآخر ، كالماء والسكر ، يتألف من الجزيئات -Molecules (وهي أصغر الوحدات التي تحتفظ بالخصائص الكيميائية للمركب). يمثل تكوين المركب -Combound بصيغته Formel.

فنحن نعلم أن صيغة الماء هي H_2O ؛ حيث اتبع رمز -Symbol الهيدروجين بالدليل 2 للإشارة إلى وجود ذرتين من الهيدروجين في صيغة جزيء الماء وذرة واحدة من الأوكسجين. ويملك مركب سكر القصب-Sucrose الصيغة الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$ ؛ حيث يتكوّن الجزيء الواحد من هذا السكر المركّب من 12 ذرة كربون -C و 22 ذرة هيدروجين -H و 11 ذرة -O. ويعتمد الكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية على البنية الجزيئية.
هناك مزيتان عامتان تحددان ما يقصد بهذا الخصوص :
الأولى منهما هي كيف تتلاءم الذرات في الجزيء ؟
والثانية هي كيف تتوافق الجزيئات لتشكل الحالة السائلة أو الصلبة ؟
ويُساق مثال للبنية الجزيئية هو السكر البسيط المدعو بسكر العنب-Glucose : $C_6H_{12}O_6$ ، انظر الشكل-7-.

الشكل-7- على اليسار : تمثيل خطي لصيغة السكروز ، وفي المنتصف : نموذج مركب عبر برنامج حاسوبي ، وعلى اليمين : نموذج بلاستيكي مركب يُمسك باليد.



يحوي جزيء سكر العنب 24 ذرة (6-O , 12-H , 6-C) ويقوم على خاتم متماسك من خمس ذرات كربون وذرة واحدة من الأوكسجين ؛ وتكون كل ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أخرى من على التوالي ؛ كما يتبيّن من الشكل-8 فإن هذا الجزيء ثلاثي الأبعاد بمسافات وزوايا محددة.

إن التصوّر البصري هو أحد المهام الأساسية للكيمياء ؛ حيث يمكن أن ترسم البنى على الورق أو يُعمل برنامج لتركيب النماذج الجزيئية على الحاسوب أو صنع مجسمات من الخشب أو البلاستيك تعكس تراكيب النماذج الجزيئية.

والمهمة الثانية للبنية الجزيئية هي كيف أن الجزيئات تتلاءم فيما بينها في الجسم الصلب أو السائل. فالخواص الفيزيائية كدرجة الانصهار أو درجة الغليان تشيران إلى قوى التجاذب بين الجزيئات. فدرجة انصهار الغلوكوز البالغة $46^{o}C$ تتحدد بقوى التجاذب بين جزيئات الغلوكوز الصلب.

ومن المهم أن نميّز بانتباه بين مزيج من العناصر ومركب مؤلف من عنصرين أو أكثر. فالحديد والكبريت يمكن أن يمتزجا بجميع النسب ؛ إلا أنه في المركب الكيميائي المعروف باسم بيريت الحديد لا يحدث هذا الاختلاف ! فلا يبدي بيريت الحديد بذاته فقط خواصاً غير مألوفة ؛ ويختلف عن خواص كل من الحديد والكبريت ، أو يختلف عن مزيجهما. ويحتوي بيريت الحديد على نسب مئوية محددة التركيب الوزني : (Fe- 46.55% و S - 53.45%).
وهكذا فإنه يوجد اختلافان رئيسيان بين المزائج والمركبات النقية ، فالمركبات:
• تملك خواصاً تختلف بشكل واضح عن خواص عناصرها المشاركة فيها.
• تملك نسباً وزنية محددة التركيب لعناصرها المرتبطة.

تتألف بعض المركبات مثل ملح الطعام -NaCl من أيونات Ions لذرات أو مجموعات ذرية مشحونة كهربائياً. وهناك مركبات أخرى كالماء أو السكر

تتألف من جزيئات تعدّ أصغر الوحدات المستقلة وتحتفظ بالخصائص الكيميائية للمركب. ويعبّر عن تكوين أي مركب من خلال صيغته الكيميائية. فمثلا يُعبّر عن الماء بالصيغة الكيميائية H_2O ، أي أن جزيء الماء يتألف من عنصري الهيدروجين والأوكسجين وبالضبط من ذرتي H وذرة O.

7- بعض الخواص الفيزيائية الأخرى كاللون والكثافة

7. Some Other Physical Properties as Color & Density

هناك العديد من الخواص الفيزيائية التي يمكن أن تعرف أو تدرس من خلالها المادة كـــ : اللون –Color ودرجة الحرارة –Temperature والكثافة – Density وغيرها الكثير.

7-1- اللون 7.1. Color

يمكن ، في بعض الأحيان ، أن تصنف المواد بحسب خواصها الفيزيائية كاللون الذي تتميّز به كما في الفلزات والمجوهرات والأحجار الكريمة المختلفة من ياقوت وزبرجد وكهرمان وألماس ...إلخ ؛ والتي تعرف مبدئياً من خلال ألوانها البراقة الجميلة ، انظر الشكل-8.

الشكل-8- مجموعة من الفلزات والمجوهرات بألوان مختلفة.



7-2- الكثافة 7.2. Density

بالإضافة إلى اللون هناك قياسات كمية مهمة تميّز المادة (سواء كانت صلبة أم سائلة أو غازية) كالكثافة التي تمتلكها المادة ودرجة الحرارة التي تنصهر-Milt أو تغلي-Boil عندها.

والكثافة هي نسبة كتلة الجسم إلى حجمه ، أي :

$$d = m / v \qquad (1)$$

والكثافة خاصية فيزيائية تكون مفيدة في التعرّف على المادة. ويمكن تحديد كثافة الجسم بدقة من خلال القياس الدقيق لكلٍ من كتلته وحجمه.

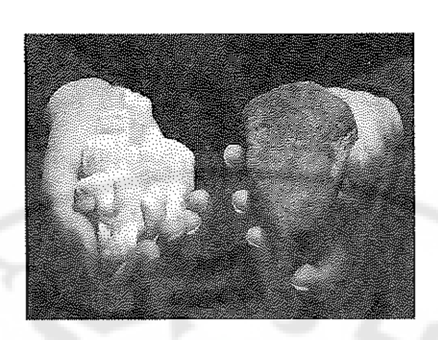
فعلى سبيل المثال تبلغ كثافة النيكل Ni : $8.9\ g/cm^3$ (وهو يُستعمل في صك العملات المعدنية). وهذا يعني أن كل حجم $1\ cm^3$ من معدن النيكل تكون كتلته $8.9\ g$. وبالمقابل فإن التيتانيوم Ti (المعدن المستعمل كمقاوم للصدأ) يملك كثافة (أقل من كثافة النيكل) وتبلغ $4.5\ g/cm^3$.

إن قطعاً من كلا المعدنين تكون بلون رمادي لامع ، ومن ثمّ فلا يمكن التفريق بينهما إلا بقياس كثافتيهما (أو بوزن قطعتين منهما متماثلتين في الحجم).

تزداد كثافات المواد بشكل عام لدى الانتقال من الغازات إلى السوائل إلى الأجسام الصلبة. ويمكن أحياناً (وليس دائماً) التفريق بين جسمين من خلال اختلاف كثافتيهما بشكل واضح من خلال استخدام حواسنا.

وكما يوضح الشكل-7 ، يمكن بشكل أولي التفريق بين كثافتي قطعتين من الحجر بحجمين متساويين تقريباً (بحجم قبضة اليد تقريباً) عبر إمساك كل منهما بيد ومقارنة وزنيهما المتفاوتين بوضوح. فقطعة الحجر التي تبدو أثقل تكون هي الأكبر كثافة ، انظر الشكل-9.

الشكل-9- التفريق بين كثافة جسمين من خبرتنا اليومية.



ملاحظة – من أسئلة سرعة البديهة التي تطرح على الصغار: أيهما أثقل كيلوغرام من الحديد أم كيلوغرام من القطن ؟
السؤال هنا خطأ بصيغته العلمية. لأن الموضوع هنا يتعلق بالكثافة وحدها !

7-3- درجة الحرارة — 7.3. Temperature

خاصة أخرى مفيدة جداً للعناصر النقية والمركبات هي درجة الحرارة التي ينصهر عندها الجسم الصلب (وتمثل درجة انصهاره t_f) أو يغلي عندها السائل (وتمثل درجة غليانه t_b).

فدرجة الحرارة هي الخاصية المادية التي تحدد فيما إذا أمكن للطاقة الحرارية أن تنتقل من جسم إلى آخر ، بالإضافة إلى جهة هذا الانتقال. ومن المعلوم أن الطاقة الحرارية تنتقل تلقائياً من الجسم الأسخن إلى الجسم الأبرد فقط.

كثيراً ما يتمّ الالتباس والخلط ما بين مفهومي كمية الحرارة – Heat ودرجة الحرارة– Temperature ، حيث هناك فرق كبير بين هذين المفهومين.

في حين أن درجة حرارة الجسم هي مقدار يُعبّر عن مدى سخونة الجسم أو برودته ، وهي مقدار قابل للقياس مباشرة عبر استخدام مقياس درجة الحرارة – Thermometer.

فإن كمية الحرارة هي مقدار الطاقة الحرارية المتبادلة بين جسم ساخن وآخر بارد على اتصال بينهما ؛ وهي مقدار غير قابل للقياس مباشرة وإنما يُحسب من خلال العلاقة الرياضية التالية (ويتمّ ذلك في مقياس كمية الحرارة – Calorimeter) :

$$Q = m.\ Q_{sp}.(t_2 - t_1) \qquad (2)$$

يعتمد العدد الذي يمثل حرارة الجسم على الوحدة المختارة لقياس درجة الحرارة. فمثلاً يبلغ متوسط درجة حرارة جسم الإنسان حوالي 37^oC ودرجة حرارة الغرفة المريحة بحدود 22^oC ، وأقصى درجة حرارة للماء الساخن يستطيع الانسان تحمّلها هي 60^oC.

لاحظ أننا عبّرنا عن جميع القيم العددية السابقة المتعلقة بدرجة الحرارة بواحدة السيلزيوس (أو ما يسمى بالدرجة المئوية). ولكن إذا ما أردنا التعبير عن درجات حرارة أخرى كدرجة الحرارة في يوم شاتٍ شديد البرودة (كما في البلدان الباردة) فإنه يكون من الأنسب لنا استخدام سلّمٍ آخر غير السليزيوس كالفهرنهايت أو الكلفن.

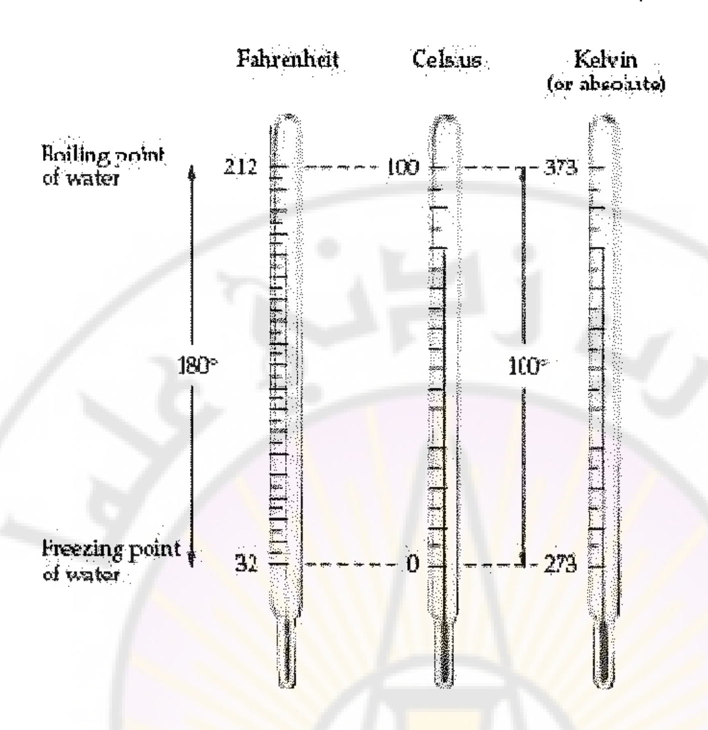
لأنه إذا ما استخدمنا هنا سلّم السيليزيوس فسنكون أمام درجات حرارة سالبة.

يُستخدم اليوم ثلاثة سلالم لقياس درجات الحرارة هي :

سلّم سيلزيوس –Celsius وسلّم فهرينهايت –Fahrenheit وسلّم الكلفن – Kelvin . ويبيّن الشكل–10 مقارنة بين هذه السلالم الثلاثة.

إن نقطة البداية لسلّم كلفن هي درجة الصفر المطلق : $(0K = -273^0C)$ ، والتي تعدّ أخفض درجة حرارة يمكن التوصل إليها (أو بالأحرى السعي إليها).

الشكل-10- سلالم درجات الحرارة لكل من فهرينهايت وسيلزيوس وكلفن.



لاحظ أن اختصار واحدة درجة الحرارة لسلم الكلفن هو من دون إشارة الدرجة (^{0}) ؛ بينما توضع هذه الإشارة لواحدات سلمي سيلزيوس وفهرينهايت.

ولاحظ أيضاً أن :

$$1\ ^0C = 1\ K = (9/5\ )\ ^0F \qquad (3)$$

يستخدم سلّم السيلزيوس عموماً في القياسات المخبرية ومعظم الأغراض اليومية. ولكن عندما تشمل الحسابات معطيات لدرجة الحرارة فيجب أن يُعبّر عنها بواحدة الكلفن.

وبشكلٍ عام ، يتمّ تحويل درجات الحرارة بسهولة ، من واحدة السيلزيوس إلى واحدة الكلفن وبالعكس ، وذلك باستخدام إحدى العلاقتين التاليتين :

$$T(K) = t(^0C) + 273 \qquad (4)$$

وهكذا فإن درجة حرارة الغرفة الاعتيادية تكون في سلم كلفن :

$$T = 25^0C + 273 = 298\ K$$

وبالمثل فإنه تُحوّل درجات الحرارة بسهولة من واحدة السيلزيوس إلى واحدة الفهرينهايت وبالعكس ، وذلك باستخدام إحدى العلاقتين التاليتين :

$$\theta(^0F) = (9/5)[t(^0C)] + 32^0F \qquad (5)$$

أو :

$$t(^0C) = (5/9).[\theta(^0F) - 32^0F] \qquad (6)$$

ملاحظة : يُعرف سلّم رابع لدرجات الحرارة على الصعيد العلمي ولكنه قليل الاستخدام جداً ويدعى بسلم رانكلين –Ranklin.

والعلاقة بين درجة حرارة رانكلين ^oR والكلفن K هي :

$$1\ ^oR = (9/5).\ K \qquad (7)$$

أي أن :

$$1\ ^oR = (9/5).\{t[^oC] + 273\} \qquad (8)$$

تطبيق -4- ما هي درجة حرارة الجسم بواحدة الفهرينهايت ؟

الحـــل :

بالتعويض المباشر في العلاقة (5) نجد :

$$\theta(^0F) = (9/5) \times 37^0C + 32^0F = 98.6^0F$$

تمرين-1- كم تبلغ درجة حرارة الغرفة (25^oC) على سلّم الفهرينهايت ؟

7.4. Pressure & Its Measurement 7-4- الضغط وقياسه

يُعرّف الضغط الجوي على أنه الضغط الذي يحدثه عمود من الزئبق ارتفاعه 76 cm وسطح مقطعه $1\ cm^2$ ومغموس في حوض من الزئبق عند سطح البحر ، والذي يُدعى بالبارومتر انظر الشكل-11.

Vacuum

Column of mercury

760 mm Hg for standard atmosphere

Atmospheric pressure

الشكل-11- بارومتر زئبقي -Barometer.

يتوازن الضغط الجوي على سطح الزئبق في الطبق مع الضغط الذي يحدثه وزن عمود الزئبق. ومن تعريف الضغط (القوة المؤثرة ناظمياً على السطح) نكتب :

$$P = F/A \qquad (9)$$

ولكن قوة الثقالة تساوي الكتلة ضرب التسارع :

$$F = m.g \qquad (10)$$

ومن جهة أخرى فإن الكتلة تساوي الكثافة ضرب الحجم :

$$d = m/v \rightarrow m = d.v \qquad (11)$$

وباعتبار أن حجم v الزئبق في العمود يساوي إلى ارتفاع العمود h ضرب مساحة سطح مقطعه A.

$$v = h \,.\, A \qquad (12)$$

فإننا نجد بتعويض كلاً من (1) و (11) و (10) في (9) أن :

$$P = (d.h.A.g)/A \qquad (13)$$

أو :

$$P_{Hg} = d . h . g \qquad (14)$$

وأخيراً بتعويض القيم العددية :

$d_{Hg} = 13.6\ g/cm^3$, $g = 980\ cm/s^2$, $h = 76\ cm$

$$P = 13.6\ g.cm^{-3} \times 76\ cm \times 980\ cm.s^{-2} = 101.3\ kPa \qquad (15)$$

ومن أجل عمود من الماء (على سبيل المثال) نكتب :

$$P_{H2O} = d' . h' . g \qquad (16)$$

وبالمساواة بين (16) و (14) نجد أن :

$$d . h = d' . h' \qquad (17)$$

تمكننا العلاقة (16) من حساب ارتفاع عمود من الماء ، على سبيل المثال ، يكافئ ضغطاً جوياً واحداً :

فباستخدام العلاقة ذاتها :

$$h' = h.(d/d')$$

$$h' = 76\ cm\ (13.6\ g.cm^{-3}/1\ g.cm^{-3}) = 1033.6\ cm \approx 10.34\ m$$

يُقاس الضغط عادة بجهاز يُدعى المانومتر –Manometer ذي الفرعين على شكل حرف U.

تمرين-7- كم يجب أن يكون ارتفاع العمود في الشكل-5 فيما لو استبدلنا الزئبق بالكحول الإيتيلي الذي تبلغ كثافته ($0.78\ g.cm^{-3}$) ؟

تمرين-8- كم يجب أن يكون ارتفاع العمود في الشكل-5 فيما لو استبدلنا بالزئبق رباعي كلور الكربون الذي تبلغ كثافته ($1.490\ g.cm^{-3}$) ؟

تمرين-9- كم يجب أن يكون ارتفاع العمود في الشكل-5 فيما لو استبدلنا بالزئبق حمض الخل الذي تبلغ كثافته ($1.05\ g.cm^{-3}$) ؟

إلى جانب اللون كخاصة فيزيائية يمكن أن توجد بعض الصفات الفيزيائية الأخرى كاللطعم أو الرائحة. فالحموض عموماً ذات طعمٍ حامض ، والقلويات طعمها قابض أيضاً ؛ وبعض المواد طعمها مرّ وبعضها الآخر طعمها حلو كالسكر والغليسيرين. كما أن لكثيرٍ من المواد الكيميائية (بغض النظر عن حالتها الفيزيائية) روائح مميزة تدّل على وجودها. يوضح الجدول-1 التالي بعض الخواص الفيزيائية ومغزاها للمادة.

الجدول-1- بعض أهم الخواص الفيزيائية للمادة.

الخاصة	المغزى
اللون Color	أبيض – أسود – أحمر – أخضر – أزرق ...
الحالة المادية State of Matter	صلبة – سائلة – غازية – بلازما
نقطة الانصهار Milting Point	درجة الحرارة التي ينصهر عندها الصلب
نقطة الغليان Poling point	درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل
حرارة التبخر Heat of Vaporization	كمية الحرارة اللازمة لتحول السائل إلى بخار
حرارة التميع Heat of Condensation	كمية الحرارة اللازمة لتحول الصلب إلى سائل
الكثافة Density	وزن واحدة الحجوم وتعطى بـ (g/cm^3)
اللزوجة Viscosity	مقدرة السائل على التدفق وتقدر بالبواز
التوتر السطحي Surface Tension	قوة الشد على طول سطح السائل وتقدر بالدينة/سم^2
الناقلية الكهربائية Electrical Conductivity	مقدرة حركة الشحنات الكهربائية داخل الناقل
الانحلالية Solubility	أكبر كمية منحل يمكن أن تحلّ في كمية من المحل
الطرق malleability	السهولة التي يمكن للصلب أن يتشكل بها
السحب Ductility	السهولة التي يمكن للصلب أن يسحب بها لأسلاك

8- التغيرات الفيزيائية والكيميائية 8. Physi-Chemical Changes

تدرس الكيمياء التغيرات في المادة. وتدعى التغيرات التي يدخل فيها خواص فيزيائية بالتغيرات الفيزيائية. ففي التغير الفيزيائي تحفظ الهوية الكيميائية للمادة رغم تغير حالتها الفيزيائية أو تغير حجمها أو شكل قطعها بشكل واضح.

وكمثال على التغير الفيزيائي انصهار المادة الصلبة ، ودرجة الحرارة التي يحدث عندها الانصهار يكون عادة مميزاً للمادة الصلبة التي يمكن أن تستخدم للتعرّف على المادة. فعلى سبيل المثال ينصهر القصدير في درجة الحرارة 231.8°C ، في حين تكون درجة انصهار الرصاص أعلى بـــ 100°C أو 100 K (الرصاص ينصهر في الدرجة 327.5°C) انظر الشكل-12.

الشكل-12- على اليمين : انصهار الرصاص في الدرجة 327.5°C ؛ على اليسار : سكب الرصاص المنصهر في قالب ملائم حيث يتصلب على هيئة طلقة بندقية.





إذا ما مُزج غازا الهيدروجين والأوكسجين في بالون وقرّب عود ثقاب مشتعل من البالون فإن المزيج سينفجر معطياً الماء. إن ما حدث هو مثال على التغير الكيميائي Chemical Change أو هو تفاعل كيميائي Chemical Reaction ؛ لأن مادة واحدة أو أكثر من المواد المتفاعلة Reactants تحوّلت إلى منتج -Products (مادة مختلفة أو أكثر).

وهكذا نقول إن الهيدروجين والأوكسجين تفاعلا ليعطيا الماء ، ويمكن أن نمثل ذلك بالتفاعل التالي :

$$2H_{2(g)} + 1O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(v)}$$

$$\text{Reactants} \dashrightarrow \text{Products}$$

يُعطي التغير الكيميائي على المستوى الجزيئي ترتيباً جديداً للذرات من دون كسب أو فقدان في عددها. وتكون الجزيئات الموجودة عقب التفاعل مختلفة عن تلك الموجودة قبل التفاعل.

إن مهمة الكيمياء دراسة التغيرات التي تطرأ على المادة أثناء قيام التفاعلات.

أما التغيرات المرتبطة بالخواص الفيزيائية فتدعى بالتحولات الفيزيائية. وفي أي تغير فيزيائي تكون الهوية الكيميائية للمادة محفوظة ، بالرغم من أنه قد تم تغير في حالتها الفيزيائية أو حجمها أو الشكل الإجمالي لقطعها. وكمثال للتغير الفيزيائي انصهار جسم صلب ، فدرجة الحرارة التي يحدث عندها الانصهار تكون مميزة للمادة الصلبة ، ويمكن أن تستخدم للتعرّف على المادة.

فالتغيّر الفيزيائي لا ينتج مادة كيميائية جديدة ؛ لأن الجزيئات الموجودة قبل وبعد التغيّر تكون ذاتها ، إلا أن ترتيبها بالنسبة لبعضها بعضاً يكون مختلفاً (تكون متباعدة في حال الغاز ومتقاربة إلى بعضها في حال الصلب).

وأما الخواص الكيميائية للمادة فهي الخواص التي ترتبط بتغيرات كيميائية. وفيما يلي بعض أكثر الأمثلة شيوعاً وانتشاراً للخواص الكيميائية :

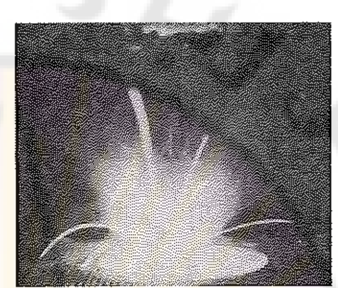
- الحرق بوجود الهواء (اختصاراً الاحتراق –Combustion).
- التفاعل مع الماء.
- التفاعل مع الحمض.
- التفاعل مع الأساس.
- التغير الخاضع لتيار كهربائي (المدعو بالتحلل الكهرليتي –Electrolysis).

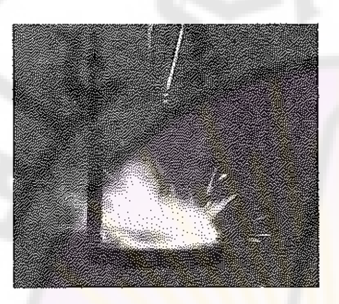
ويتمّ في كل حالة من الحالات الأنفة الذكر أعلاه إنتاج مادة أو أكثر.

تكون التغيرات الفيزيائية، وعلى أبعد تقدير التغيرات الكيميائية، مترافقة بانتقال طاقة Transfer of Energy.

فتفاعل عنصر البوتاسيوم مع الماء على سبيل المثال يحوّل مقداراً ضخماً من الطاقة على شكل حرارة وضوء إلى محيطه، انظر الشكل-13.

الشكل-13- التحوّل الكيميائي السريع عندما يُقطّر الماء فوق: Na يمين و K يسار.





وكذلك، فإن التفاعل في أنبوب إضاءة النيون يعطي طاقة ضوئية وقليلاً من الحرارة؛ والبطارية تجعل الحاسب يعمل، لأن التفاعل الكيميائي يتسبب في سريان التيار الكهربائي عبر الدارة.

9- المزائج والمواد النقية 9. Mixtures and Pure Substances

تتألف معظم العينات الطبيعية للمادة من مادتين أو أكثر، الأمر الذي يجعل منها مزيجاً. فالمزيج الذي يبدي ملمساً مادياً غير متساوٍ يدعى بمزيج غير متجانس -Heterogeneous.

هناك مزائج لا متجانسة أخرى يمكن أن تبدي شكلاً موحداً للوهلة الأولى؛ ولكنها عند الفحص القريب لا تبدي ذلك. فعلى سبيل المثال، يمكن لهواء الغرفة أن يبدو غازاً متجانساً، لكنه تحت مصباح الإضاءة يظهر دقائق الغبار المعلقة فيه. ويبدي الحليب ملمساً ناعماً بالعين المجردة، لكن التكبير يكشف

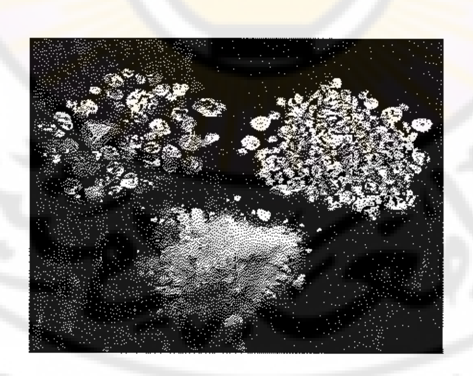
عن كريات الدسم والبروتين داخل السائل.

ففي المزيج اللامتجانس تكون الخصائص في حيّزٍ ما مختلفة عن خصائص المناطق الأخرى للمزيج.

أما المزيج المتجانس Homogeneous Mixture– أو المحلول Solution– فهو شكل موحد على نحوٍ تام في المستوى الماكروسكوبي ، ويتألف من مادتين أو أكثر في الطور نفسه. ولا يكشف أي مقدار من التكبير البصري أن المحلول يملك خواصاً مختلفة في حيز محدد عن سائر أرجاء المحلول ؛ لأن اللاتجانسية Heterogeneity– توجد في المحلول فقط على المستوى الذري أو الجزيئي ، حيث تكون الدقائق الإفرادية أصغر بكثير جداً من أن تشاهد بالضوء العادي. فعلى سبيل المثال ، يُكوّن الهواء النقي (المؤلف بشكل رئيس من مزيج متجانس للآزوت والأوكسجين والهيدروجين) والسكر المنحل في الماء ، وخليطة البراس Brass (النحاس والزنك) مزائج متجانسة أو محاليل.

هناك العديد من المواد التي تكون في الطبيعة صرفاً (نقي Pure–) كالذهب والألماس والكبريت ؛ ولكن هذه المواد تشكّل حالات خاصة ، الشكل-14.

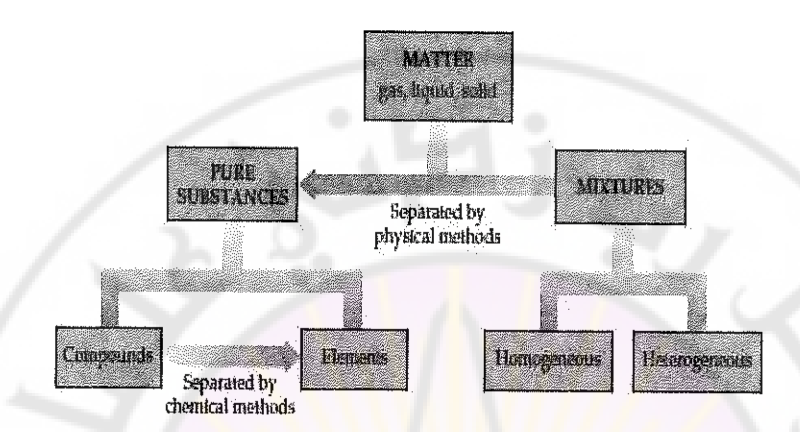
الشكل-14- مواد نقية باتجاه اليسار من الأسفل هي : الكبريت والألماس والذهب.



نحن نعيش في عالم المزائج فجميع الأشياء الحية من حولنا والهواء الذي نستنشقه والغذاء الذي نتناوله والكثير من منتجات التكنولوجيا هي مزائج.

يوضح الشكل-15 مخططاً لمكونات المادة والعلاقة بين المزائج والأصناف المادية النقية.

الشكل-15- مخطط تقسيم المواد إلى نقية و مزائج.



وكما يتبيّن من المخطط أعلاه ، فإن المادة يمكن أن تكون بإحدى حالاتها الثلاث (غاز ، سائل ، صلب) وقد تكون هذه المادة مزيجاً يمكن الحصول منها على مواد نقية بطرائق الفصل الفيزيائية المختلفة. ومن جهة أخرى فإنه يمكن للمزائج أن تكون متجانسة أو غير متجانسة. كما يمكن للمواد النقية أن تكون عناصر كيميائية أو مركبات كيميائية نستحصل منها على العناصر الكيميائية بالتفاعلات الكيميائية المعروفة.

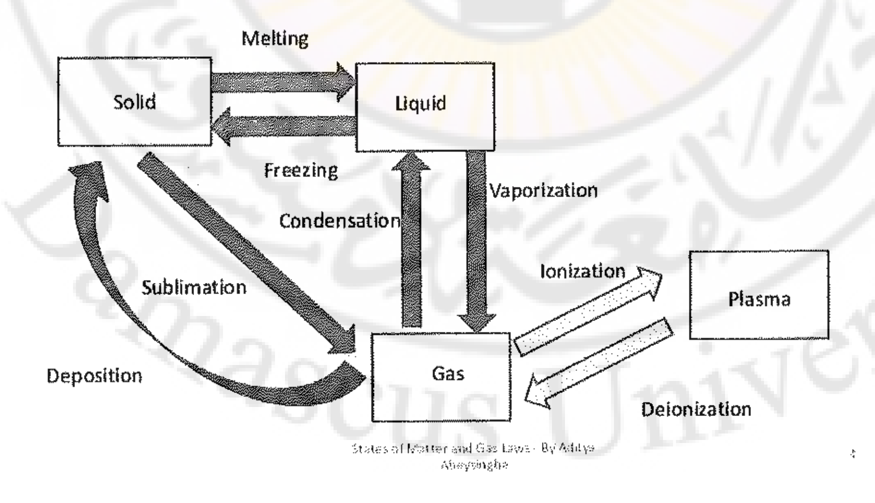
10- تحولات الأطوار 10. The Changes of Phases

يمكن للمادة الواحدة أن تتحول من حالة فيزيائية إلى أخرى ؛ ويُقال عندئذ بأن المادة قد انتقلت من طور إلى آخر. فعلى سبيل المثال ، إذا أخذنا قطعة جليد من البرّاد ووضعناها في جو الغرفة لمدة من الزمن (أو قمنا بتسخينها بلطف) فإن حالتها ستتغير من الحالة الصلبة (للماء الجليد) إلى الحالة السائلة (للماء).

وبتعبير آخر فإنها ستنتقل من الطور الصلب إلى الطور السائل ويُقال عن هذا التحوّل عملية الإنصهار -Milting Process ، وتكون العملية المعاكسة تصلّب – Hardening. وإذا ما تابعنا التسخين ، في مثالنا السابق فإن الماء سينتقل من جديد من الطور السائل إلى طور البخار (الحالة الغازية) ويُقال عن هذا التحوّل عملية التبخر -Vaporization Process ، وتكون العملية المعاكسة تكاثف أو إسالة أو تمييع - Condensation.

ويمكن لبعض المواد أن تنتقل مباشرة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية أو بالعكس دونما المرور بالحالة السائلة حيث يُقال عن هذا التحوّل عملية التصعّد أو التسامي - Sublimation Process ؛ ومثال ذلك عند تركنا كرية نفتالين بين ثنايا السجاد أو الثياب فإنها ستتصعد مباشرة ؛ وكذلك يحدث إذا ما سُخنت قطعة من اليود الصلب. ويقدّم المخطط الآتي أدناه فكرة واضحة عن ذلك.

الشكل-16- مخطط تغيرات الأطوار.



11. Ussing Unites Systemes — 11- جمل الواحدات المستخدمة

تصادفنا أثناء دراستنا في مجال الكيمياء أربعة مقادير رئيسية هي :

الحجم – Volume والضغط – Pressure ودرجة الحرارة Temperature بالإضافة إلى كمية المادة Quantity.

يُعبّر عن كمية المادة في الكيمياء بالمول ، ويمكن أن يُشار إليها بمقادير أخرى كالكتلة أو التركيز. يوجد العديد من جمل الواحدات المستخدمة في قياس المقادير في مختلف العلوم. وفيما يلي أهم جمل القياس المستعملة في الكيمياء.

I- الجملة المترية – metric system

وتقوم على المتر كواحدة للطول أساساً ، واقترحت الجملة المترية لأول مرة في اجتماع المجلس الوطني الفرنسي عام 1790، وخضعت بعد ذلك لتعديلات كثيرة.

II- جملة الواحدات الدولية SI – International Unites System

تمثل توسعة للجملة المترية ، وهي أهم الجمل والأكثر انتشاراً واستخداماً ، وقد تم اعتمادها في المؤتمر الدولي العام الحادي عشر للمقاييس والأوزان عام 1960. وهي قائمة على سبعة مقادير أساسية ؛ يُمثل كل منها مقداراً فيزيائياً محدداً. والمقادير السبعة هي :

الطول – Length (meter) والكتلة – Mass (kilogram) والزمن – Time (second) ودرجة الحرارة – Temperature (Kelvin) وكمية المادة – Amount of Substance (mole) والتيار الكهربائي – Electric Current (Ampere) وأخيراً شدة الإضاءة – Luminous Intensity (candela).

وقد عرّف كلَ من هذه المقادير بشكلٍ دقيق ، كما هو موضّح فيما يلي. ويبيّن الجدول-2 هذه المقادير.

الجدول-2- معطيات القياس الأساسية لجملة الواحدات الدولية.

القياس	الكتلة	الطول	الزمن	درجة الحرارة	كمية المادة	شدة التيار	شدة الإضاءة
الواحدة	كيلوغرام	متر	ثانية	كلفـــن	مول	أمبير/كولون	قنديل
الرمز	kg	m	s	K	mol	C/A	ca

إن الواحدات الخمس الأولى في الجدول-2 مفيدة في الكيمياء العامة على نحو دقيق ؛ وقد عرّفت على النحو الآتي :

1ً- المتر – عرّف عام 1960 على أنه الطول الموجي لخط محدد من الطيف الصادر عن نظير عنصر الكريبتون-86 الذي يساوي 1,650,763.73.

2ً- الكيلوغرام – كتلة سبيكة اسطوانية مصمتة قطرها 39 mm وارتفاعها 39 mm مكونة من البلاتين والإريديوم بنسبة 90% Pt و 10% Ir محفوظة في درجة الصفر المئوي في دائرة المقاييس والموازين بمدينة بولدر – ولاية كولورادو الأمريكية.

3ً- الثانية – أعيد تعريفها عام 1967 على أنها المدة المساوية لـــ 9,192,631,770 دوراً لخط محدد من طيف المايكرويف لنظير عنصر السيزيوم-133.

4ً- الكلفن – جزء من 373.15 جزء الفاصل في درجات الحرارة بين الصفر المطلق والنقطة الثلاثية للماء.

5- المول – كمية المادة التي تحتوي على العدد الكبير من الذرات في 0.012 kg لنظير عنصر الكربون-12 (أي 12 g من ذرات ^{12}C).

III- الجملة السغثية

بالإضافة لجملة واحدات القياس الدولية هناك الجملة السغثية التي تعتمد السنتيمتر كواحدة للطول والغرام كواحدة للكتلة (الوزن) والثانية كواحدة للزمن ودرجة السيلزيوس كواحدة لدرجة الحرارة.

IV- الجملة المطثية

وهناك أيضاً الجملة المطثية التي تتخذ المتر واحدة للطول ، والطن واحدة للوزن ، والثانية واحدة للزمن.

V- الجملة البريطانية

تتخذ الياردة (أو الميل) كواحدة للطول ، والباوند (أو الليبرة) كواحدة للوزن.

تلزمنا واحدات قياس أخرى غير السبع الأساسية آنفة الذكر ، والتي تدعى الواحدات المشتقة ؛ كالمساحة والحجم والسرعة والتسارع والقوة والضغط والعمل ، .... إلخ.

يبيّن الجدول-3 التالي بعض معطيات القياس المشتقة لجملة الواحدات الدولية. ومن بين الواحدات المشتقة :

الضغط -Presur والعمل -Work والاستطاعة -Capacity والشحنة الكهربائية -Electrical Charge والكمون الكهربائي -Common Electrical ؛ بالإضافة إلى الكثافة -Density واللزوجة -Viscosity التوتر السطحي – Surface Tension...... إلخ.

الجدول-3- المقادير المشتقة في جملة الواحدات الدولية.

الضغط	القوة \ متر مربع	P	$Pa=N.m^2$
العمل	القوة × الانتقال	W	J=N.m
الشحنة	شدة التيار × الزمن	q	C=A.s
الكمون	العمل\الشحنة = العمل\شدة التيار	V	$V=J.C^{-1}=J.A^{-1}$
الإستطاعة	العمل \ الزمن	–	$W=J.s^{-1}$
الكثافة	الكتلة \ الحجم	d	Kg/m^3
اللزوجة	(القوة\السطح)×مقلوب تدرج السرعة	η	P = Pa. s
التوتر السطحي	القوة \ الطول العمل \ السطح	γ	N/m J/m^2

من المفيد والضروري معرفة واحدات قياس كل من الحجم والضغط لكثرة تكرار استخدامهما في مختلف جمل القياس ، إضافة إلى الربط بينهما.

يبيّن الجدول-4 ذلك في مختلف جمل الواحدات المستخدمة.

الجدول-4- واحدات قياس كل من الحجم والضغط في مختلف واحدات القياس.

	الحجـــم	الضغط
الجملة المترية	$m^3=10^3\ell$	$Pa = N/m^2$
الجملة الدولية	$1m^3=10^6\ m\ell=10^6\ cm^3$	1Torr = 1 mmHg
الجملة السغثية	cm^3	$1Pa = 10^{-1}\ dyn/cm^2$
الجملة الشائعة	$1\ell=10^3\ cm^3=10^3\ m\ell$	1atm=76 cmHg=760 mmHg
	ℓ	1atm=101.3 kPa
الجملة البريطانية	1qt= 946.34 mℓ	$1atm=1.013x10^5\ kPa$
	1gal=378.54 ℓ	$1bar=10^5\ kPa$

كثيراً ما تصادفنا قيم كبيرة على نحوٍ كافٍ ، أو قيم صغيرة إلى حدٍ ما ؛ ومن الحفاظ على دقتها وعدم إضاعة الوقت في كتابتها نلجأ إلى استخدام الطرق الرياضية المختصرة والمعبرة في ذات الوقت عن القيم الحقيقية لتلك الأعداد. ويتم ذلك باستخدام بادئات ذات أس موجب للأعداد الكبيرة نسبياً (مضاعفات عشرية) ؛ أو بادئات ذات أس سالب للأعداد الصغيرة نسبياً (كسور عشرية أم مضعفات).

وفيما يلي الجدول-5 الذي يوضح المضاعَفات العشرية (الأسية الموجبة) وإلى جانبها نقيضها الكسور العشرية (الأسية السالبة :اختصاراً المضعِفات).

الجدول-5- المضاعفات الأسية ونقيضاتها المضعِفات (بالنسبة للمتر).

المضاعِفات	التسمية /البادئة	المضعِفات	التسمية /البادئة
10^1	ديكا (متر) / da(m)	10^{-1}	ديسي (متر) / d(m)
10^2	هيكتو(متر) / h(m)	10^{-2}	سنتي (متر) / c(m)
10^3	كيلو (متر) / k(m)	10^{-3}	ميلي (متر) / m(m)
10^6	ميغا ..... / M(...)	10^{-6}	ميكرو (متر) / μ(m)
10^9	غيغا ..... / G(...)	10^{-9}	نانو (متر) / n(m)
10^{10}	-	10^{-10}	الأنغستروم / (-)A°
10^{12}	تيــرا ..... / T(...)	10^{-12}	بيكو (متر) / p(m)
10^{15}	بيتا ..... / B(...)	10^{-15}	فيمتو (متر) / f(m)
10^{18}	اكسا ..... / E(...)	10^{-18}	أتــــو (متر) / a(m)

وفيما يلي أسماء الأعداد (الفلكية) الضخمة ذات الحجم الكبير في الكتابة:

ألــف : ألف واحد ، أي : $10^3 = 1000$

مليون : ألف ألف ، أي : $10^6 = 1000,000$

بلـيـون : ألف مليون ، أي : $10^9 = 1000,000,000$

تريليون : ألف بليون ، أي : $10^{12} = 1000,000,000,000$

كدريليون : ألف تريليون ، أي : $10^{15} = 1000,000,000,000,000$

كوينتيليون: ألف كدريليون ، أي : $10^{18} = 1000,000,000,000,000,000$

سيستيكيون : ألف كوينتيليون ، أي : 10^{21}

سيبتليون : ألف سيستيكيون ، أي : 10^{24}

اوكتليون : ألف سيبتليون ، أي : 10^{27}

تونيليون : ألف اوكتليون ، أي : 10^{30}

ديكليون : ألف تونليون ، أي : 10^{33}

كوكول : googol ، أي : 10^{100}

كوكولبليكس عدد خرافي لا يتسع لكتابته الكون.

الفصل الثاني : البنية الذرية للمادة

Chapter–2: Structure of the Matter

1. Historical Introduction   1– تمهيد تاريخي

لقد توصل علماء الإغريق القدماء إلى أن فكرة تقسيم المادة عملية محدودة ومتناهية ؛ وقد سمّوا أصغر جزء توصّلوا إليه بـــ Atom ويعني الجزء الذي لا ينقسم. ولقد تواصلت الأبحاث بعد ذلك ، وأتخذت مساراً علمياً أكثر جدية مع بدء الثورة الصناعية في أوروبا. ومع نهاية القرن التاسع عشر تمّ الإقلاع نهائياً عن فكرة الجزء الذي لا ينقسم ، حيث في :

- **1803** أحيى **J. Dalton** فكرة الذرة رابطاً وجود العناصر التي لا يمكنها أن تتفكك كيميائياً بفكرة الذرات غير القابلة للانقسام. تتألف المواد من ذرات محددة الهوية ، ومنها تتشكل المركبات.
- **1896** اكتشف الفرنسي **Becquerel** النشاط الإشعاعي في خامات اليورانيوم الموجودة في الطبيعة.
- **1903** درس الزوجان **Marie – Pierre Curie** النشاط الإشعاعي واكتشفا عنصر الراديوم الذي ينشطر تلقائياً إلى الرصاص والهليوم.
- **1911** توصل الإنكليزي **E. Rutherford** إلى المعرفة الأولى لبنية الذرة ، فقد قال بأن الذرة تتالف من نواة مركزية يُحيط بها غلاف الكتروني وتتركز معظم كتلة الذرة في نواتها (رغم صغر حجمها) وشحنتها الموجبة.
- **1913** خرج الدانمركي **N. Bohr** بتصوّر لنموذج الذرة (مبني على مبادئ نظرية) يقوم على أن الذرة تتألف من نواة مركزية ذات شحنة موجبة ويحيط بها غلاف الكتروني تتحرك عليه الإلكترونات السالبة في مدارات دائرية.

▪ **1916** طوّر الفيزيائي الألماني **Summerfield** نموذج بور للذرة بافتراض المدارات التي تسير عليها الإلكترونات تكون أحياناً دائرية وأحياناً اهليلجية.

▪ **1924** أكد الفرنسي **De Brogie** على الطبيعة المزدوجة للإلكترون (فالإلكترون ذو طبيعة موجية لأنه يهتز ، وهو أيضاً ذو طبيعة مادية لأنه يملك كتلة). وبناءً عليه فقد توصل دوبري استناداً لمبادئ الميكانيك الموجي المكتشفة لاحقاً من قبل الرياضي النمساوي **Schroedinger** إلى ما يسمى بنموذج الذرة الموجي (أو نموذج الذرة الكمي).

لا يعكس أيٌ من النماذج المقترحة وحده الحقيقة على نحوٍ تامٍ ، وإنما يعكس فقط سمات جوهرية محددة ومن وجهة نظر علمية معينة. فقد كان نموذج بور ولكثير من العقود أهمّ وسيلة مساعدة لتفسير الروابط الكيميائية ؛ ففي حين أن التصورّ بأن الإلكترونات تتحرك على مسارات محددة حول النواة دونما تحديد شكلها لا يوضّح الكثير من الحقائق العلمية بدقة وعلى نحو كافٍ (نموذج دالتون للذرة) ؛ فإن نموذج المدارات الاهليلجية يوضّح ، بشكل جلي وبنّاءٍ ، الغلاف الإلكتروني اعتماداً على مبادئ مكانيك الكم (نموذج سمرفيلد).

تعدّ نظرية دالتون الذرية من أولى النظريات العلمية حول بنية الذرة. ففي عام 1803 أعاد إلى الأذهان جون دالتون – (1766-1844) J. Dalton فكرة الذرات ، وربط دالتون وجود العناصر التي لا يمكنها أن تتفكك كيميائياً بفكرة الذرات غير القابلة للانقسام. فالمركبات التي يمكنها أن تتحطم إلى مادتين جديدتين أو أكثر يجب أن تحتوي على نوعين (مختلفين) أو أكثر من الذرات. ولقد ذهب دالتون أبعد من ذلك ، حيث قال إن كلّ نوعٍ من الذرات يجب أن يملك خواصه الذاتية في كتلة محددة ومتميزة.

تسمح هذه الفكرة النظرية بالتفسير الكمي لكتل العناصر المختلفة التي تتحد كيميائياً لتشكّل ما يدعى بالمركبات.

2. Dalton's Atom Theory 2- نظرية دالتون في الذرة

تعدّ نظرية دالتون في الذرة إحدى أهم النظريات في بنية الذرة. وتقوم نظرية دالتون الذرية على الإفتراضات الآتية :

1- تتألف جميع المواد من الذرات. وتكون هذه الذرات غير قابلة للانقسام- Indivisible وكذلك فإنها غير قابلة للانهدام- Indestructible فهي جسيمات البناء الأساسية في الكيمياء.

2-تكون جميع ذرات العنصر الواحد ذاتها سواء من حيث الكتلة أو الخواص.

3- تتشكل المركبات من اتحاد نوعين مختلفين أو أكثر من الذرات. وتتحد الذرات بأصغر نسبة لأعداد كاملة (يمكن أن يتحد جزئ من A مع جزئ من B ، أو جزيئان من A مع جزئ من B ، أو جزئ من A مع جزيئين من B).

4- تعتبر الذرات وحدات التغير الكيميائي. فالتفاعل الكيميائي يجري على صورة اتحاد أو انفصال ، أو إعادة ترتيب للذرات ؛ ولكن الذرات لا تخلق ولا تفنى ؛ كما أنهالا تنقسم إلى أجزاء أو تتحول إلى أنواع ذرية أخرى خلال التفاعل الكيميائي.

لقد كانت نظرية دالتون الذرية مهمة ، لأنها اقترحت قانوناً جديداً ، وحفّزت نظرية دالتون ومعاصريه للقيام بعمل قدرٍ كبير من الأبحاث ؛ ومن ثمّ فإنها أسهمت في مسيرة التطور العلمي لاحقاً.

ولقد نالت أفكار دالتون القبول من قبل الأوساط العلمية حينئذٍ ، لأنها مكّنت من شرح العديد من القواعد أو القوانين العلمية التي كانت معروفة عندما اقترح نظريته الذرية.

فقبل سنوات من ذلك توصل أنتوني لافوازية (1743-1794)- **A. Lavoisier** إلى قانون مصونية المادة –Conservation of Matter.

إن البندين الثاني والرابع من نظرية دالتون الذرية يتضمنان قانون مصونية المادة. فإذا أُخذ كلٌ نوعٍ ذري كتلة محددة ومتميزة ، وإذا تواجد العدد نفسه بالضبط لكل نوعٍ من الذرات قبل التفاعل وبعده فيجب أن تكون الكتل ذاتها قبل التفاعل وبعده. كانت نظرية دالتون قادرة على شرح الحقيقة الكيميائية الكميّة لانحفاظ المادة.

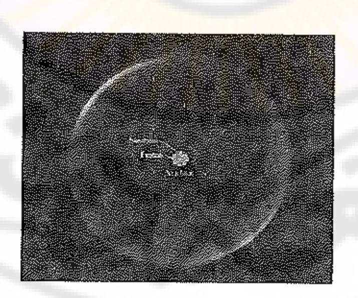
عُرِف قانون آخر في زمن دالتون هو قانون النسب المحددة – Law of definite Proportions المقُدّم من قبل الكيميائي الفرنسي جوزيف بروست – (1754-1826) **Joseoph Proust** الذي ينصّ على أن العناصر الكيميائية تتحد بنسب ثابتة لتشكيل المركبات المختلفة.

وباستخدام هذا النمط من التفكير استطاع دالتون من تحديد أي الذرات هي الأثقل من الأخرى ، وكم من العناصر يمكن أن يتوقع لتتحد بعنصرٍ آخر في المركب الواحد.

3- بنية الذرة 3. Structure of Atom

تتألف الذرة وفقاً لنظرية رذرفورد من نواة مركزية يحيط بها غلاف الكتروني كما هو موضح في الشكل-1.

الشكل-1- بنية الذرة.



وبذلك تتكون ذرة أي عنصر من بروتون أو أكثر (مشحون إيجاباً) وعدد أقل عادة من النترونات (غير المشحونة) مكتظة في نواة صغيرة إلى حدٍ بعيد.

وتكون أي نواة معتدلة كهربائياً ، أي يكون عدد الإلكترونات مساوِ إلى عدد البروتونات.

3-1- الغلاف الإلكتروني 3.1. Electronic Shell

يتألف الغلاف الإلكتروني من **الإلكترونات** – **Electrons** ، وهي جسيمات عنصرية ذات شحنة سالبة وتتمتع بخواص مادية وموجية.

تبلغ كتلة الإلكترون : $m_e = 9.1095 \times 10^{-28}$ g

ويأخذ شحنة كهربائية : $q_e = -1.6022 \times 10^{-19}$ C

3-1-1- الإلكترونات 3.1.1. Electrons

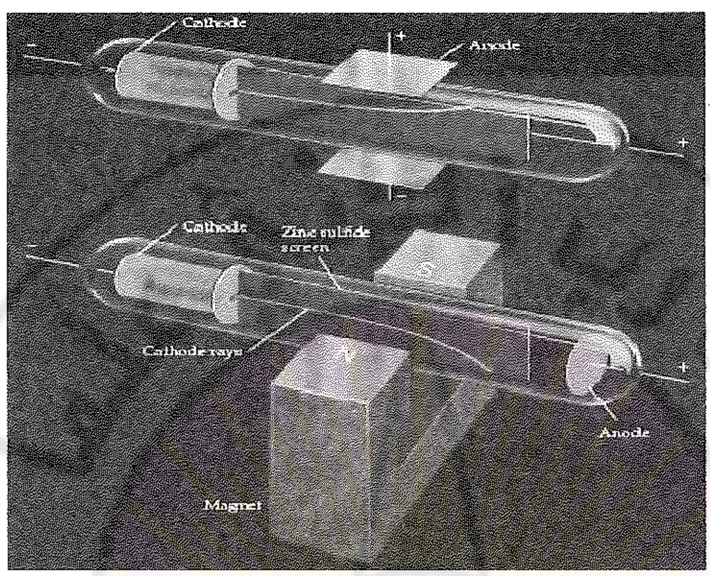
لدى إمرار تيار كهربائي عبر محلول لمركب أيوني – باستخدام تقنية التحليل الكهربائي – يمكن أن يتسبب بتفاعل كيميائي كالطلي الغلفاني للذهب أو الفضة على معدن آخر ، أو إنتاج الكلور من كلور الصوديوم.

في عام 1833 بيّن العالم مايكل فارادي- **M. Faraday** (1791-1867) أن ذات التيار تتسبب بترسّب كميات مختلفة من معادن مختلفة ؛ وأن تلك الكميات ترتبط بالكتل النسبية لذرات تلك العناصر.

ولقد فسرت تلك التجارب الذرات بانها جسيمات أساسية للعنصر وأن الجسيم الأساسي للكهرباء يجب أن يتواجد فيها ، وقد دعي بالإلكترون.

وجاء الدليل الآخر بأن الذرات مؤلفة من جسيمات أصغر من تجارب على أنابيب الزجاج التي أزيل منها معظم الهواء ، والتي تحوي قطعة معدن مسدودة من الطرفين تدعى الإلكترود ، انظر الشكل-2.

الشكل-2- انحراف أشعة الكاثود (المهبطية) بتأثير الحقل الكهربائي (أعلى) والمغناطيسي (أسفل).



عندما يطبق فرق كمون عالٍ بشكل كافٍ على الألكترودين تتدفق حزمة من أشعة لجسيماتٍ تدعى الأشعة المهبطية (Cathode Rays) تجري من الالكترود المشحون سلباً (المهبط : Cathode) إلى الالكترود المشحون إيجاباً (المصعد : Anode).

لدى تطبيق حقل كهربائي خارجي تنحرف الأشعة المهبطية باتجاه القطب الموجب. ولدى تطبيق حقل مغناطيسي تنحرف الأشعة المهبطية عن مسارها المستقيم الاعتيادي إلى مسارٍ منحنٍ. وفي كلا الحالتين يتعلق الانحناء بكتلة جسيمات الأشعة المهبطية وسرعتها وبشدة الحقل.

تسير الأشعة المهبطية في خطوط مستقيمة ملقية ظلالاً دقيقة ومتسببة في تألق

الغازات والمواد المفلورة ؛ كما تؤدي إلى تسخين المواد المعدنية إلى درجة الاحمرار. ويمكنها أيضاً أن تنحرف بالحقل المغناطيسي ، وتنجذب إلى الصفائح المشحونة إيجاباً.

وعندما تصدم الأشعة المهبطية الشاشة المفلورة يصدر الضوء في سلسلة من الومضات الخفيفة. وهكذا فإن الأشعة المهبطية هي شعاع من الجسيمات المشحونة سلباً يعطي ضوءاً عندما تضرب الشاشة المفلورة. وتستخدم الأشعة المهبطية الآن في صناعة ما يُسمى بالمدافع الإلكترونية المستخدمة في أنابيب شاشات التلفزيون وشاشات الكمبيوتر (CRT)ويدخل ضوء النيون والأضواء المفلورة ضمن الأشعة المهبطية.

3-2- نواة الذرة 3.2. Nucleus of Atom

تتألف نواة أي ذرة من نوعين رئيسيين من الجسيمات العنصرية : هما البروتونات والنترونات.

البروتونات – Protons وهي جسيمات عنصرية ذات شحنة موجبة تساوي وتعاكس شحنة الإلكترونات ، وتساوي كتلة البروتون :

$$m_p = 1.6726 \times 10^{-24} \text{ g}$$

النترونات – Neutrons وهي جسيمات عنصرية معتدلة الشحنة كتلتها أكبر قليلاً من كتلة البروتونات ، حيث تبلغ كتلة النترون :

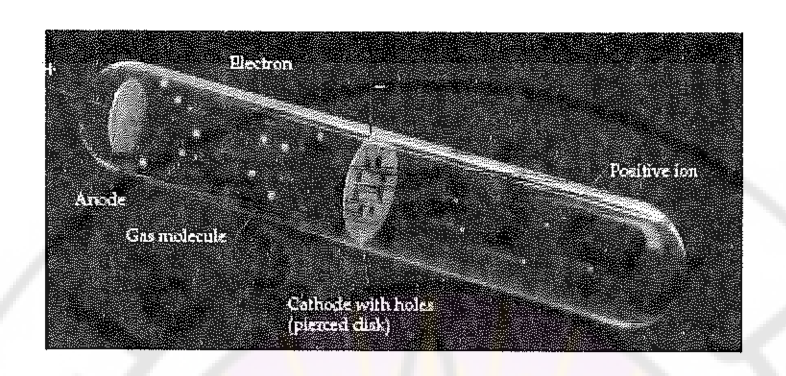
$$m_n = 1.6750 \times 10^{-24} \text{ g}$$

3-2-1- البروتونات 3.2.1. Protons

عندما يُطبق كمون كهربائي عالٍ على الأنبوب ، يمكن أن ترصد الأشعة المهبطية كما في أي أنبوب أشعة مهبطية ؛ ولكن بوجود كاتود مثقّب يرصد نوعاً مختلفاً للأشعة. ولأن هذه الأشعة تنجذب نحو الصفيحة المشحونة سلباً ، فيجب أن تتألف من جسيمات مشحونة إيجاباً ، انظر الشكل-3.

تصطدم الإلكترونات بجزيئات الغاز وتنتج أيونات موجبة تتجذب إلى الكاتود

الشكل-3- أنبوب الأشعة المهبطية ذات الكاتود المثقب.



السالب(المهبط). وتمر بعض الأيونات الموجبة عبر الثقوب ، وتشكل الأشعة الموجبة (المسماة بالأشعة القنوية). وكما في الأشعة المهبطية فإن الأشعة المصعدية (الأشعة الموجبة) ولكن أقل بكثير من أجل قيمة معطاة للحقل ، لأن الجسيمات الموجبة تكون أثقل بكثير.

يعطي كل غاز مستخدم في الأنبوب نسبة مختلفة للشحنة إلى الكتلة للجسيمات المشحونة إيجاباً (بعكس الأشعة المهبطية التي تعطي النسبة نفسها ، بغض النظر عن الغاز المستخدم. ولدى استخدام غاز الهيدروجين فإنه يستحصل على أكبر نسبة للشحنة إلى الكتلة ، وهذا يشير إلى أن الهيدروجين يعطي جسيمات موجبة ذات كتلة أقل. وقد اتخذت هذه الجسيمات الأساسية المشحونة إيجاباً الشحنات الأولية في البنية الإلكترونية ودعيت فيما بعد من قبل رذرفورد بالبروتونات (تعني بروتون بالإغريقية الجسيم الأولي الموجب). وتعرف كتلة البروتون من التجربة على أنها تساوي إلى : $m_p = 1.6726 \times 10^{-24}$ g

تساوي شحنة البروتون شحنة الإلكترون قيمةً وتعاكسها إشارة ، أي : +1.

3.2.2. Neutrons   3-2-2- النترونات

لأن الذرات عادة لا تملك شحنات ، فإن عدد كل من البروتونات والإلكترونات يجب أن يكون متساوياً. وتملك معظم الذرات كتلاً أكبر قليلاً من كتلها المتوقعة على أساس عدد بروتوناتها وإلكتروناتها فقط. وهذا يعني أن جسيمات غير مشحونة يجب أن توجد في الذرة . ولأن هذا الصنف الثالث من الجسيمات لا يملك أي شحنة على الإطلاق ، فإنه لا يمكن استخدام طرق اعتيادية لكشفها.

في عام 1932 ، وبعد سنوات عديدة من اكتشاف البروتون ، ابتكر الفيزيائي البريطاني جيمس شادويك- (1891-1974) **J. Chadwick** تجربة ذكية أنتجت هذه الجسيمات المتوقع أنها معتدلة. ولقد أصبح الآن معلوماً أن هذا الجسيم الأولي والمدعو بالنترون لا يملك أي شحنة كهربائية ، وتبلغ كتلته $m_n = 1.6750 \times 10^{-24}$ g ، وهي قريبة جداً من كتلة البروتون.

ملاحظة -1- في أية ذرة يكون عدد الإلكترونات مساوياً عدد البروتونات ، وبذلك تغدو الذرة معتدلة كهربائياً.

ملاحظة -2- إن قطر الغلاف الإلكتروني يعني قطر الذرة (2R) ، ويكون نصف قطر الذرة من مرتبة 10^{-10} **m = 1 A°** ؛ وبالمقابل فإن نصف قطر نواة الذرة (r) يكون من مرتبة 10^{-14} **m**. وبالتالي يمكن الاستنتاج بأن حجم الذرة يكون أكبر من حجم نواتها بـــ 10^{12} مرة.

ملاحظة -3- تعدّ ذرة الهيدروجين أخف الذرات ، فهي تتألف من إلكترون وحيد يدور على محيطها ، بالإضافة إلى بروتون وحيد في نواتها ؛ وبالتالي فإن معظم كتلة الذرة يتمركز في نواتها بحيث : $(m_p/m_e) = 1836$
وهكذا يمكن القول عموماً بأن معظم كتلة الذرة تتمركز في نواتها.

ملاحظة -4- تتعلق كتلة أي نواة بعدد كل من البروتونات والنترونات ، في حين تتعلق شحنتها بعدد البروتونات فقط.

4- مكونات نواة الذرة 4. Nucleus of the Atom

افترض **تومسون** أن الذرة عبارة عن كرة مادية داخلها مشحون إيجاباً ويدور حولها الإلكترونات في حلقات ، ولكن :

كم من الإلكترونات يدور داخل هذه الكرة ؟

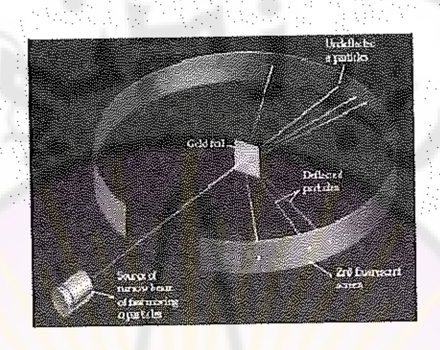
من أجل الإجابة على هذا السؤال،سلّط تومسون وطلابه حزمة من الإلكترونات على صفيحة معدنية رقيقة جداً. وقد توصلوا إلى نتيجة مفادها أنه عندما تجتاز الحزمة الصفيحة الرقيقة فإن إلكتروناتها قد تصادف عدداً كبيراً جداً من الإلكترونات داخل الذرات مما يؤدي إلى ارتدادها. وبالفعل يلاحظ انحراف طفيف للحزمة عن مسارها المستقيم عند كل اصطدام لحزمة الإلكترونات المسلّطة مع إلكترونات الذرة. يرتبط مدى الانحراف بعدد الإلكترونات الكلي في الذرة. وفعلاً لم يلاحظ تومسون الانحراف لأنه كان أصغر مما يتوقع. فقد كان تومسون وطلابه مرغمين على تعديل تخمينهم لعدد الإلكترونات ، ولكن ليس لنموذج الذرة.

أخيراً في عام 1910 قرر إرنست رذرفورد – **E. Rutherford** أن يختبر نموذج تومسون. ولقد اكتشف رذرفورد قبل ذلك أن الأشعة المكوّنة من جسيمات مشحونة إيجاباً تملك نفس الكتلة كما لذرات الهليوم. وكان ردّه أنه إذا كان نموذج تومسون صحيحاً، فإن حزمة هذه الجسيمات المادية يمكن أن تنحرف قليلاً عندما تمرر عبر الذرات في صفيحة رقيقة جداً من الذهب.

وضع مساعدو رذرفورد ، هانس غايغر – **H. Geiger** و إرنست مارسدين

-E. Marsden مخططاً لجهاز موضح بالشكل-4 يرصد ما يحدث عندما تضرب الجسيمات الرقيقة المدروسة. حيث تسلّط حزمة من الجسيمات المشحونة إيجاباً على قطعة رقيقة جداً من الذهب.

الشكل-4- الترتيب العملي لتجربة رذرفورد.

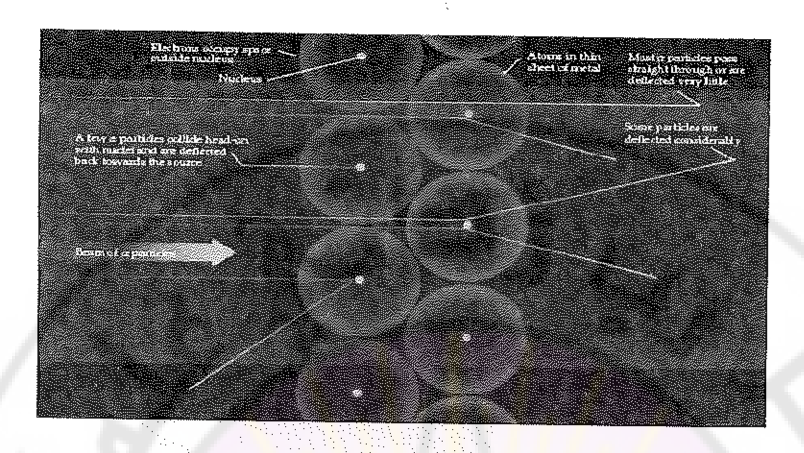


وتُستخدم شاشة مشعة (بكبريت الزنك ZnS) يسقط عليها شعاع ضوئي لكشف الجسيمات المرتدة عن الرقيقة. فيلاحظ أن معظم الجزيئات تعبر بشكل مستقيم ، وبعضها الآخر ينحرف لبعض المدى ، وقليل منها يرتد للخلف.

إن معظم الجسيمات تقريباً تمر بشكل مستقيم ، ولكن غايغر ومارسدين دهشا لوجود جسيمات قليلة جداً قد انحرفت عبر زوايا كبيرة وارتدت بشكل مستقيم. والسبيل الوحيدة لتفسير ذلك كان بطرح نموذج تومسون جانباً ، والاستنتاج بأن جميع الشحنة ومعظم كتلة الذرة يتمركز في حجم صغير منها. لقد دعى رذرفورد هذا اللبّ الصغير للذرة بالنواة (الشكل-5) ، وتشغل الإلكترونات باقي الحيّز في الذرة.

حسب كلّ من رذرفورد و غايغر و مارسدين ، من خلال نتائجهم ، الشحنة الموجبة على نواة الذهب وكانت في المجال 100 ± 20 من وحدات الشحنة : $1.6\text{x}10^{-19}$ C. وتملك هذه النواة نصف قطر بحدود 10^{-12} cm.

الشكل-5- تفسير رذرفورد لنتائج التجربة التي قام بها كل من غايغر ومارسدين.



والقيم المعروفة حديثاً لهذه النتائج هي 79 من وحدات الشحنة : $1.6x10^{-19}$ C وحوالي 10^{-13} cm لنصف القطر؛ الأمر الذي يجعل النواة أصغر بحوالي 10^{5} مرة من ذرتها. وهكذا أصبح معلوماً أن نواة الذرة (أو اللب) تحوي على معظم الكتلة وكل الشحنة الموجبة ، ويكون نصف قطرها أصغر بحوالي مائة ألف مرة من نصف قطر الذرة ذاتها. تشكّل البروتونات والنترونات نواة الذرة. وتشغل الإلكترونات المشحونة سلباً معظم حجم الذرة ، ولكنها تساهم بكتلة صغيرة جداً. ولأن أي ذرة لا تملك أية شحنة كهربائية إجمالية فإن عدد الإلكترونات خارج النواة يجب أن يساوى عدد البروتونات داخل النواة.

يعتبر الكيميائيون الإلكترونات الجزء الأكثر أهمية في الذرة ؛ لأنها الجزء الأول من الذرة الذي يتصل بذرة أخرى. فالإلكترونات تضبط بشكل كبير الاتحاد الكيميائي بين الذرات (التفاعلات).

بيّنت التجارب في بدايات القرن العشرين أن الإلكترونات سالبة الشحنة تشغل الفضاء خارج النواة. ولكن ترتيب الإلكترونات لم يكن معلوماً أبداً بالنسبة إلى رذرفورد أو غيره من فيزيائيي زمانه ، ولكنه أصبح معروفاً فيما بعد.

4-1- النيوكليونات 4.1. Nucleons

تتكون نوى ذرات جميع العناصر من نفس النيوكليونات. والنيوكليونات هي أحجار البناء في نوى الذرات. ويوجد نوعان من النيوكليونات هما البروتونات والنترونات. ويشير عدد البروتونات إلى رقم شحنة النواة ويساوي عدد إلكترونات الذرة الذي يطبع الخواص الكيميائية للعنصر المعني. وهكذا نستنتج أن جميع ذرات أي عنصر تملك رقم الشحنة نفسه ، في حين تملك ذرات أي عنصرين مختلفين شحن مختلفة.

تترتب العناصر الكيميائية الـ 111 في نظام دوري متسلسل بحسب ازدياد رقم الشحنة الذي يدعى أيضاً عدد الترتيب أو العدد الذري.

ويبتدئ الجدول الدوري بالهيدروجين H(1) ثمّ الهليوم He(2) فالليثيوم Li (3) والبيريليوم Be(4) فالبور B(5) والكربون C(6) فالآزوت N(7) والأوكسجين O(8) فالفلور F(9) وأخيراً النيون Ne(10).

4-2- النكليونات – وعدد الكتلة 4.2. Nucleons & Mass Number

في حين أن عدد البروتونات يزداد من عنصر إلى أخر بمقدار بروتون واحد فإن عدد النترونات لا يزداد بهذا الشكل. كما يوضح الجدول-1.

ملاحظة -5- يساوي عدد النيوكليونات الذي تملكه ذرة أي عنصر إلى الكتلة المقرّبة لذرة هذا العنصر.

مثال : – الكتلة الذرية لـ ^{1}H هي 1.008 وعدد نيوكليوناته هو 1 .

و – الكتلة الذرية لـ ^{12}C هي 12.010 وعدد نيوكليوناته هو 12 .

و – الكتلة الذرية لـ ^{16}O هي 15.9994 وعدد نيوكليوناته هو 16 .

الجدول-1- تسلسل أعداد النيوكليونات للعناصر العشر الأولى من الجدول الدوري.

العنصر	رمزه	عدد بروتوناته p	عدد نتروناته n	مجموع نكليوناته (p+n)
الهيدروجين	H	1	0	1
الهليوم	He	2	2	4
الليثيوم	Li	3	4	7
البيريليوم	Be	4	5	9
البور	B	5	6	11
الكربون	C	6	6	12
الآزوت	N	7	7	14
الأوكسجين	O	8	8	16
الفلور	F	9	10	19
النيون	Ne	10	10	20

نتيجة-1- يمكن التوصل إلى عدد نترونات ذرة أي عنصر من الفرق بين الكتلة الذرية المقربة وعدد البروتونات ، أي أن :

عدد النترونات = الكتلة الذرية المقربة – رقم الشحنة

ملاحظة -6- لدى الكلور (وعناصر أخرى) تنحرف الكتلة الذرية عن الأعداد الصحيحة ، لذا نجد صعوبات في التوصل لعدد النترونات ؛ ومن أجل ذلك يتمّ تدوير قيم الكتل الذرية لها. فمثلاً : Cl = 35.45 و Cu = 63.55

5- التركيب الذري 5. Atomic Composition

إن المكونات الأولية للذرة ، كما رأينا سابقاً ، هي الإلكترونات و البروتونات و النترونات. ويتألف نواة الذرة من البروتونات والنترونات فقط. وتتواجد الإلكترونات في الفضاء حول النواة. وتكون الذرات صغيرة بشكل لا متناهٍ ، فمتوسط نصف القطر الذري يتراوح بين : pm (300–30) ولإدراك الصغر اللامعقول للذرة تصور أن ملعقة شاي المليئة بالماء تحتوي من الذرات حوالي ثلاثة أضعاف ما يحتويه المحيط الأطلسي من ملاعق الشاي.

تملك جميع ذرات ذات العنصر عدد البروتونات نفسه في النواة ، ويدعى هذا العدد بالعدد الذري ويشار إليه بـــ Z ، ويعطى العدد الذري لكل عنصر إلى يسار أسفل رمز العنصر ، أي : $_{Z}\mathbf{X}$. مثلاً ، تملك ذرة الصوديوم 11 بروتوناً وبالتالي فإن 11= Z أو $_{11}Na$ ؛ في حين تملك ذرة اليورانيوم 92 بروتوناً.

أُقيم معيار للكتل الذرية يعتمد كتلة ذرة الكربون التي تملك 6p و 6n في نواتها. وكما في كل ذرة ، فإنها تأخذ كتلة هي بالضبط 12 amu (Atomic Mass Unit 12) أي : 12 وحدة كتلة ذرية. وهكذا على سبيل المثال ، فإن التجربة تبيّن أن ذرة الأوكسجين هي في المتوسط أثقل من ذرة الكربون بـــ 1.33 مرة ، وبالتالي فإن ذرة الأوكسجين تملك كتلة تساوي :
$1.33 \times 12 = 16$ amu. حددت كتل الجسيمات الذرية الأساسية تجريبياً ، انظر الجدول-1-.

لاحظ أن البروتون والنيوترون يملكان كتلتين متقاربتين جداً وتساويان 1 amu في حين أن الإلكترون أخف بحوالي ألفي مرة. وباستخدام المعيار النسبي للكتل الذرية يمكننا أن نخمّن كتلة أي ذرة عُرِف تركيبها النووي. فالبروتون والنيوترون يملكان كتلتين قريبتين من 1 amu بحيث يهمل عادة الفرق بينهما.

الجدول-2- صفات الجسيمات تحت الذرية.

الجسيم	الكتلة g	الكتلة amu	الشحنة e	الرمز
الإلكترون	$9.109389x10^{-28}$	0.000549	−1	$^{0}_{-1}e$
البروتون	$1.672623x10^{-24}$	1.007276	+1	$_{1}p$
النيوترون	$1.674929x10^{-24}$	1.008665	0	$^{1}_{0}n$

أما الإلكترونات فهي خفيفة جداً لدرجة أن عدد كبير منها لا يؤثر كثيراً على كتلة الذرة. ونتيجة لذلك فإنه لتقدير كتلة أيّ ذرة ، نحتاج فقط لإضافة عدد بروتوناتها (N_p) إلى عدد نتروناتها (N_n) ويدعى الناتج بالعدد الكتلي لتلك الذرة ويرمز له بـــ A ، ويوضع إلى يسار أعلى رمز العنصر ^{A}X.

على سبيل المثال تملك ذرة الصوديوم في نواتها 11p و 12n ، وبالتالي فإن العدد الكتلي هو : A = 23.

والذرة الأكثر انتشاراً لليورانيوم تملك 92p و 146n ، وبالتالي فإن عددها الكتلي يساوي A = 238.

وبهذ المعلومة يمكننا أن نكتب كلاً من العدد الذري- Atomic Number (z) والعدد الكتلي- Mass Number (A) لأي ذرة بطريقة الترميز التالية : $^{A}_{z}X$

وهكذا يمكن أن نكتب :

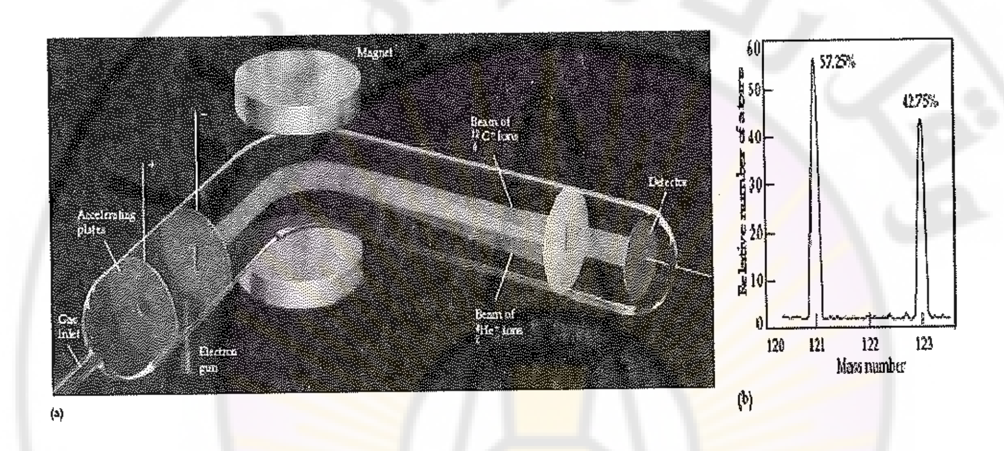
عدد الترتيب = عدد البروتونات= عدد الإلكترونات= رقم الشحنة

5-1- تحديد الكتل الذرية باستخدام مطياف الكتلة

5.1- Determination of Atomic Mass by Spectrometer

حددت الكتل الفعلية لذرات العناصر (ومركباتها) تجريبياً باستخدام جهاز طيف الكتلة – Spectrometer الموضح بالشكل-6.

الشكل-6- جهاز قياس طيف الكتلة والطيف المقاس.



يقوم مبدأ عمل الجهاز على :

أ- يُحقن الغاز في أنبوب مخلّى. وتأين حزمة من الإلكترونات جزءً من العينة عبر صدم الإلكترونات للذرات أو الجزيئات المعتدلة. وترتب الصفائح المشحونة في مسرّع أيونات موجبة باتجاه الشق الأول وإلى سائر الجهاز.

تتحرك الأيونات الموجبة وتعبر الشق الأول إلى حقل مغناطيسي عمودي على مسارها حيث يتبع مساراً منحنياً محدداً من خلال نسبة شحنة الأيون إلى كتلته. ويكشف جهاز (مكشاف خلف الشق الثاني) الجسيمات المشحونة التي تمر عبر هذا الشق. (حيث يُضبط هنا الحقل المغناطيسي ليسمح لأيونات الكربون-12 لتصدم الشق الثاني).

ب- إن ناتج فصل الأيونات المتشكلة عبر النظائر المختلفة للأنتموان- Sb في جهاز طيف الكتلة الموضح في الشكل-6. توافق القمة الأساسية النظير الأكثر وفرة وهو ^{121}Sb. ويوضّح الطيف الوفرة النسبية المئوية لنظائر الأنتموان.

يلاحظ دوماً أنه رغم أن الكتلة الفعلية تساوي تقريباً العدد الكتلي ، إلا أن الكتلة الفعلية ليست عدداً صحيحاً (ما عدا ^{12}C الذي هو بالضبط 12 تعريفاً).

على سبيل المثال ، إن كتلة ذرة نظير الحديد- ^{58}Fe ذات 32n هو 57.9333 amu أقل بقليل من العدد الكتلي 58.

6- عدد النيوكليدات- النظائر 6. Number Of Nuclides & Isotopes

إذا تفحصنا عينة طبيعية لعنصر ما باستخدام مطياف الكتلة الشكل-6 فإننا نجد عموماً أن جميع ذرات ذلك العنصر لا تملك ذات العدد الكتلي !

تدعى الأشكال المختلفة لذرات العنصر الكيميائي نفسه بالنيوكليدات أو النظائر.

خذ البور ، على سبيل المثال ، حيث كان يعتقد ولسنوات طويلة بأن الخامات الأولية التي تحوي البور مثل البوراكس هي متماثلة. ولكن إذا ما تفحصنا ذرات البور لتلك الخامات ، فإننا سنجد رغم أن جميع ذرات البور تملك 5p نويّة ، إلا أن بعضها يملك 5n وبعضها الآخر يملك 6n. هذا يعني أننا سنصادف مجموعة من ذرات البور: $_5^{10}B$, $_5^{11}B$ ، تدعى بنظائر البور.

فالنظائر هي ذرات العنصر ذاته تملك ذات العدد الذري وتختلف بالعدد الكتلي. وبتعبير آخر ، فإن النظائر هي ذرات للعنصر نفسه ولكنها تملك كتلاً مختلفة ، فالنظائر هي أصناف ذرية تملك رقم الشحنة نفسه إلا أنها تختلف في عدد النترونات. لذلك تملك النظائر الخواص الكيميائية نفسها ، لكنها تختلف في خواصها الفيزيائية.

تدعى العناصر التي تملك نظيرين أو أكثر (أي تملك أكثر من شكل ذري) بالعناصر الخليطة. ويوجد أكبر عدد من النظائر في عنصر القصدير- **Sn** ، الذي يملك **10** نظائر مستقرة.

تملك معظم العناصر على الأقل نظيرين مستقرين (غير مشعين) ؛ وعلى نقيض ذلك فإن عناصر أخرى تملك نظائر عديدة مثل الكلور الذي يملك النظيرين المستقرين ^{35}Cl, ^{37}Cl . ويملك الكوبالت النظيرين : ^{60}Co المستقر و ^{59}Co المشع ؛ في حين يملك اليورانيوم مجموعة النظائر المشعة : ^{238}U ^{235}U , ^{236}U , ^{237}U .

تقسم النيوكليدات بحسب :

أ- **نشأتها** - إلى نيوكليدات طبيعية و نيوكليدات اصطناعية ومثالها :

الكوبالت الطبيعي (^{59}Co) والكوبالت الصنعي (^{60}Co) على التوالي.

ب- **صفاتها**- إلى نيوكليدات مستقرة (ثابتة) ونيوكليدات مشعة (غير ثابتة) ومثالها : نظيري الكلور ^{35}Cl , ^{37}Cl ؛ ونظيري اليورانيوم ^{235}U , ^{238}U.

وتكون بعض النظائر مهمة بحيث تأخذ أسماءً ورموزاً خاصة مثل الهيدروجين الذي يملك ثلاثة نظائر هي : ^{1}H و ^{2}H و ^{3}H.

* ^{1}H (الهيدروجين العادي أو البورتيوم- protium -$_1{}^{1}H$ وهو مستقر) ،

** ^{2}H (الهيدروجين الثقيل أوالديتريوم- deuterium -$D=_1{}^{2}H$ وهو مستقر)

*** ^{3}H (الهيدروجين الأثقل أو الترتيوم- *tritium* -$T=_1{}^{3}H$ وهو مشع).

هناك **21** عنصراً لا يملك كلٌ منها إلا نظيراً واحداً (أي أنها أحادية الصنف الذري) والتي تدعى بالعناصر النقية وهي :

هيليوم($_{2}He$) – بيريليوم($_{4}Be$) – فلور($_{9}F$) – صوديوم($_{11}Na$) – ألمينيوم($_{13}Al$) – فوسفور($_{15}P$) – سكانديوم($_{21}Sc$) – منغنيز($_{25}Mn$) – كوبالت($_{27}Co$) – زرنيخ($_{33}As$) – يتريوم($_{39}Y$) – روديوم($_{45}Rh$) – يود ($_{53}I$) – سيزيوم($_{55}Cs$) – برازيديوم($_{59}Pr$) – تيربيوم($_{65}Tb$) ثوليوم($_{69}Tm$) – ذهب($_{79}Au$) – بزموت($_{83}Bi$) – ثوريوم($_{90}Th$) – نوبيليوم($_{102}No$).

إن عدد الكتلة لنيوكليد ما يساوي عدد النيكليونات (أي مجموع البروتونات والنترونات) ، أي :

عدد النيوكليونات = (البروتونات + النترونات)

عدد النيوكليونات = عدد الكتلة

عدد النيوكليونات ≈ الكتلة الذرية

يوصف كل نيوكليد من خلال عدد كتلته – **(A)** Mass Number ورقم شحنة نواته (أو العدد الذري) – **(Z)** Atomic number.

إن :

عدد الكتلة = عدد النيوكليونات ؛ ورقم الشحنة = عدد البروتونات

وعدد النترونات = عدد الكتلة – رقم الشحنة

أي أن :

$$\mathbf{N = A - Z} \qquad (1)$$

يبيّن الجدول-3- الكتل الذرية لنظائر بعض العناصر ووفرتها في الطبيعة.

الجدول-3- الكتل الذرية لنظائر بعض العناصر ووفرتها في الطبيعة.

الهيدروجين	H	1.00794	1	1.0078	99.985
الديتريوم	D		2	2.0141	0.015
التريتيوم	T		3	3.0161	0
البور (ون)	B	10.8110	10	10.0129	19.91
			11	11.0093	80.09
النتروجين	N	14.0067	14	14.0031	99.63
			15	15.0001	0. 37
الأوكسجين	O	15.9994	16	15.9949	99.759
			17	16.9993	0.037
			18	17.9992	0.204
المغنيزيوم	Mg	24.3050	24	23.9850	78.99
			25	24.9858	10.00
			26	25.9826	11.01

إن استبدال أحد نظائر العنصر بنظير آخر له في مركب له يمكن أن يؤدي إلى نتائج مثيرة للانتباه والتأمل. ويبدو هذا جلياً وواضحاً خاصة عندما يُستعاض الديتريوم بالهيدروجين العادي ؛ حيث يؤدي إلى سلوك مفاجئ ، بسبب أن كتلة الديتريوم هي ضعفي كتلة الهيدروجين العادي ، انظر الشكل-7.

الشكل-7- أثر استبدال نظائر الهيدروجين ببعضها.



تكون كثافة الماء الجليد الذي يحتوي الهيدروجين العادي ($_1^1H$) أقل من كثافة الماء السائل.

$$d_{H2O(s)} = 0.917\ g/cm^3\ ,\ [0^0C]$$

$$d_{H2O(\ell)} = 0.997\ g/cm^3,\ [25^0C]$$

وبالتالي فإن الماء الجليد يطفو على سطح الماء السائل.

(والماء لا مثيل له في هذا السلوك ؛ فالطور الصلب لجميع المواد الأخرى تغرق عملياً في الطور السائل لتلك المادة).

ذات الشيء يكون صحيحاً بالنسبة لـــ D_2O الذي استعيض فيه الديتريوم بالبروتنيوم ، حيث يطفو الجليد الثقيل على الماء الثقيل ؛ ولكن الجليد الثقيل أكثف من الماء العادي مما يجعل المكعبات المصنوعة من D_2O تغرق في الطور السائل لـــ H_2O (فالطور الصلب الذي في قاع الكأس هو D_2O).

7- بنية الغلاف الإلكتروني 7. Electronic Shell Structure

7-1- السويات الطاقية 7.1- Energy Levels

ينبئ الغلاف الإلكتروني للذرة عن بنية محددة تقوم على محتوى طاقي مختلف لكل إلكترون داخل الذرة . وقد وجد بور أن الإلكترونات يمكنها أن تأخذ فقط سويات طاقية محددة بالكامل يشار إليها بحسب تزايدها الطاقي بـــ : K(1), L(2), M(3), N(4), O(5), P(6), Q(7).

يبلغ عدد الإلكترونات التي يمكن أن تشغل سوية طاقية ما $2n^2$ كحد أقصى ، حيث n رقم السوية ، وهذا ما يتضح من الجدول-4.

الجدول-4- السعة الأعظمية للطبقات الرئيسة من الإلكترونات.

رقم الطبقة الرئيسة : n	1(K)	2(L)	3(M)	4(N)	5(O)	6(P)	7(Q)
السعة الأعظمية : $2n^2$	2	8	18	32	50	72	98

تنطلق تصورات مكانيك الكم في بناء الغلاف الإلكتروني للذرة من أنه :

لا يمكن القول لكل إلكترون مساراً محدداً لوحده ، وإنما هناك مجال محدد يتواجد فيه الإلكترون وبذلك يتمّ الحديث عن احتمال وجود الإلكترون في هذا المجال.

ويسمى الفضاء الذي يمكن أن يتواجد فيه الإلكترون بنسبة 90% (الإلكترون كجسيم) وبشحنة تشمل 90% من شحنة الإلكترون (الإلكترون كموجة) بالمدار Orbital.

7-2- الأعداد الكمية 7.2- Quantum Numbers

مثلما يتحدد موضع الجسم في الفراغ من خلال ثلاثة إحداثيات (x,y,z) فإنه يلزم ثلاثة أعداد كمية هي : (n, ℓ,m) من أجل الوصف الموجي للإلكترون في الذرة.

وقبل التعرّف على هذه الأعداد الكمية الثلاثة ، فإنه من المهم القول بأن هذه الأعداد الكمية الثلاثة :

أ- جميعها أعداد صحيحة ، لكن قيمها لا يمكن أن تختار اعتباطياً.

ب- قيمها ليست متحولات صدفة ، وإنما هي نتيجة لأفكار تدارسها العلماء.

7-2-1- عدد الكم الرئيسي :.... n = 1,2,3

7.2.1- Principal Quantum Number : n = 1,2,3,....

يأخذ هذا العدد القيم الصحيحة من الواحد إلى اللانهاية ، ويُعتبر عدد الكم الأهم ، لأن قيمته تسهم اسهاماً مهماً في تحديد طاقة الإلكترون.

وتعطي معادلة بور – Bohr العلاقة بين طاقة الإلكترون E وهذا العدد :

$$E_n = - R.h.C / n^2 \qquad (2)$$

إن قيمة n مقياس لبعد الإلكترون الاحتمالي عن النواة ، فالقيمة الأكبر لــ n تمثل الاحتمال الأكثر لوجود الإلكترون على مسافة أكبر عن النواة.

يقال عن الإلكترونات التي تملك ذات القيمة لــلعدد الكمي n بأنها تكون في نفس الطبقة الإلكترونية Electron Shell.

7-2-2- عدد الكم الثانوي: ℓ= 0,1,2,3,...n-1

7.2.2- Angular Momentum Quantum Number

يمكن لإلكترونات طبقة رئيسية ما أن تتوزع في طبقات فرعية – Subshells. وتمتاز كلّ طبقة فرعية بقيمة مختلفة للعدد الكمي الثانوي ℓ وبشكل مميز. فمن أجل الطبقة الرئيسية ذات الرقم n يمكن أن يوجد n طبقة فرعية مختلفة ، وتكون كل طبقة فرعية مقابلة لإحدى قيم n من قيم ℓ المختلفة وتقابل كل قيمة لــ ℓ شكل مدار مختلف.

تحدد قيمة n عدد الطبقات الفرعية الممكنة من أجل الطبقة الرئيسية ذات الترتيب n ، لأن ℓ لا يمكن أن تكون أكبر من (n-1) وهكذا فمن أجل (n=1) فإن القاعدة تخبرنا أن ℓ يجب أن تساوي الصفر والصفر فقط.

لأن ℓ تملك قيمة واحدة عندما n=1 فإن وجود طبقة فرعية واحدة فقط يكون ممكناً من أجل إلكترون مخصص للطبقة (n=1). وعندما (n=2) فيمكن أن تأخذ ℓ القيمة 0 أو 1. ولأن قيمتين لـ ℓ الآن يكون ممكناً فإنه ثمّة طبقتان فرعيّتان في الطبقة الإلكترونية (n = 2).

ويوضح الجدول-5 التالي الطبقات الفرعية وعدد المدارات التابعة لها.

الجدول-5- سعة المدارات الفرعية.

قيمة : ℓ	0	1	2	3
رمز الطبقة الفرعية	s^2	p^6	d^{10}	f^{14}

7-2-3- عدد الكم المغناطيسي: $m=0,\pm1,\pm2,\ldots\pm\ell$

7.2.3- Magnetic Quantum Number : $m=0,\pm1,\pm2,\ldots\pm\ell$

يحدد عدد الكم المغناطيسي إلى أيّ مدار في نطاق الطبقة الفرعية يُخصص الإلكترون ؛ فالمدارات في الطبقة الفرعية تختلف فقط في توجهاتها في الفضاء وليس في شكلها.

تحدد قيمة ℓ القيم الصحيحة والمخصصة لـ m ، حيث يمكن لـ m أن تتدرج بالقيم من $(-\ell)$ إلى $(+\ell)$ بما فيها القيمة 0. فعلى سبيل المثال:عندما $(\ell=2)$ فإن m تملك خمس قيم هي: 2,-1,0,1,2- إن عدد قيم m لطبقة فرعية ما ، والذي يساوي إلى $(2\ell+1)$ ، يعين عدد التوجهات التي تأخذها مدارات تلك الطبقة الفرعية.

ويبيّن الجدول-6 ملخصاً للأعداد الكوانتية والإرتباطات بينها.

الجدول–6– ملخص للأعداد الكوانتية والإرتباطات فيما بينها.

عدد الكم الرئيسي	عدد الكم الثانوي	عدد الكم المغناطيسي	عدد ونوع المدارات الفرعية
القيم : $n = 1, 2, 3,...$ المدلول : حجم المدار الرئيسي	القيم : $\ell=0,1,2,.(n-1)$ المدلول : شكل المدار الفرعي	القيم : $m = -\ell,..,0,..,+\ell$ المدلول : توجه المدار عدد المدارات الفرعية	القيم : $m = 2\ell+1 = n^2$ في الطبقة الرئيسية وعدد المدار الفرعية
1	0	0	1 مدار 1S (1 مدار نمط 1 في : n = 1)
2	0 1	0 -1,0,+1	1 مدار 2S , 3 مدار 2P (4 مدارات نمط 2 في : n = 2)
3	0 1 2	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2	1 مدار 3S ، 3 مدار 2P ، 5 مدار 3d (9 مدارات نمط 3 في : n = 3)
4	0 1 2 3	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2 -3,-2,-1,0,+1,+2,+3	1 مدار 3S ، 3 مدار 2P ، 5 مدار 3d , و 7 مدار 4f (16 مدار نمط 4 في : n = 4)

الجدول–7– التخصصات الإلكترونية الممكنة للطبقات الرئيسة والفرعية والمدارات المتاحة.

الطبقة الرئيسة (n)	الطبقات الفرعية الممكنة	المدارات المتاحة $(2\ell+1)$	الإلكترونات في الطبقات الفرعية: $2(2\ell+1)$	عدد الإلكترونات الأعظمي: $2n^2$
1	s	1	2	
2	s p	1 3	2 6	8
3	s p d	1 3 5	2 6 10	18
4	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	32
5	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	50
6	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	72

تمرين-1- أكمل باستخدام الأعداد الكوانتية العبارات الآتية :

1- عندما n=2 فإن قيمة ℓ يمكن أن تكون 0 و 1.

2- عندما ℓ=1 فإن قيم m يمكن أن تكون 1- و 0 و 1+ وتأخذ الطبقة الفرعية p^6

3- عندما ℓ=2 فإن الطبقة الفرعية تدعى d^{10}.

4- عندما يرمز للطبقة الفرعية بـ s فإن قيمة ℓ تكون 0 وتأخذ m القيمة 0.

5- عندما يرمز للطبقة الفرعية بـ p فإنه يوجد 3 مدارات داخلها.

6- عندما يرمز للطبقة الفرعية بـ f فإنه يوجد 14 m وبداخلها 7 مدارات.

7-2-4- عدد اللف الذاتي: s = ±½   7.2.4- Spin : s = ±½

بالإضافة إلى الأعداد الكمية الثلاثة السابقة فإنه ثمّة عدد رابع يدعى عدد اللف الذاتي الذي يحدد جهة دوران الإلكترون (دوران يميني أو يساري) بحيث إذا تساوت الأعداد الكمية الثلاثة الأولى لإلكترون ، فإن العدد الرابع سوف يختلف ليكون ½+ أو ½- .

تسمح لنا الأعداد الكمية الثلاثة (n, ℓ, m) بتحديد المدار لأي إلكترون. ولكن من أجل وصف الإلكترون في ذرة متعددة الإلكترونات على نحو تام ، فإنه يلزم عدد كمي إضافي هو عدد الكم السبيني.

في حوالي 1920 تحقق الكيميائيون النظريون أنه بسبب تفاعل الإلكترونات مع الحقل المغناطيسي ، يجب أن يكون هناك خاصة إضافية لوصف البنية الإلكترونية للذرات.

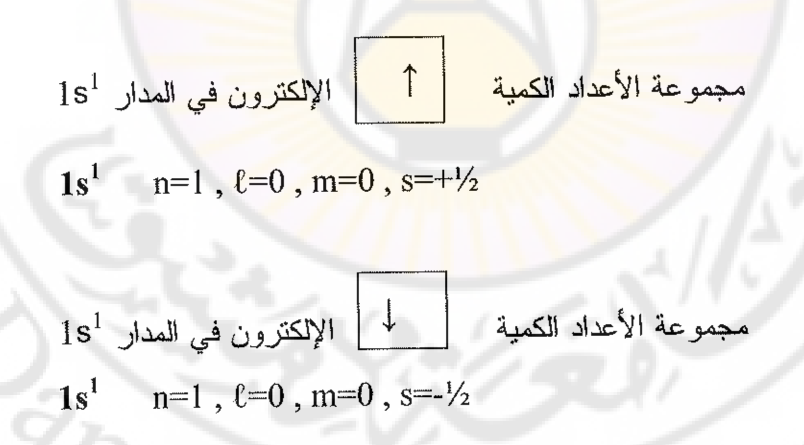
ولقد تمّ التحقق تجريبياً من أن الإلكترون يتصرّف كما لو أنه يملك مغزلاً تماماً كما تملك الأرض مغزلاً.

7-3- مبدأ باولي في الاستبعاد 7.3-Pauli's Exclusion Principle

لجعل نظرية الكم متوافقة مع التجربة أعلن الفيزيائي النمساوي باولي – (1900–1958) **W. Pauli** في عام 1925 مبدأه في الاستبعاد : لا يمكن لإلكترونين في ذرة أن يملكا نفس مجموعة الأعداد الكمية الأربعة (n, ℓ, m, s).

ومن جهة ثانية ، فإن هذا المبدأ يقود إلى نتيجة أخرى مهمة وهي أنه لا يمكن أن يحتوي أي مدار إلكتروني أكثر من إلكترونين. فالمدار 1s لذرة H يملك مجموعة الأعداد الكمية : n=1 و ℓ=0 و m=0 ؛ ولا يمكن لأية مجموعة أخرى أن تتواجد.

وإذا أمكن لإلكترون أن يكون في هذا المدار ، فإن توجه سبينه (s=?) يجب أن يحدد أيضاً. وباستخدام تمثيل المدار بصندوق والإلكترون بسهم ؛ فإن تمثيل ذرة الهيدروجين يكون كالتالي : حيث وضع سهم سبين الإلكترون (موجه إلى الأعلى أو الأسفل) :



إن مخططي صندوق المدار أعلاه مناسبان على نحوٍ متكافئ من أجل تمثيل ذرة H في حالتها الأساسية.

ولدى ذرة الهليوم He التي تملك إلكترونين مخصصين للمدار $1s^2$ ؛ نجد من مبدأ باولي أن كل إلكترون يجب أن يأخذ مجموعة مختلفة من الأعداد الكوانتية. ونتيجة لذلك فإن صورة صندوق المدار في هذه الحال (He) هي :

مجموعة الأعداد الكوانتية | ↑↓ | إلكترونان في المدار $1s^2$

↓↓ → n=1 , ℓ=0 , m=0 , s=-½

↓→ → n=1 , ℓ=0 , m=0 , s=+½

إن كلاً من الإلكترونين في المدار $1s^2$ لذرة He يأخذ مجموعة مختلفة من أربعة أعداد كوانتية . وتتبنئا الأعداد الثلاثة الأولى للمجموعة أن المدار هو 1s ، وهناك اختياران اثنان فقط من أجل العدد الكمي الرابع هما :

$s = +½$ أو $s = -½$.

وهكذا فإن المدار 1s ، أو أي مدار ذري آخر ، يمكن أن يُشغل ليس بأكثر من إلكترونين ؛ ويجب على هذين الإلكترونين أن يملكا اتجاهين متعاكسين.

7-4- ترتيب طاقات الطبقات الفرعية والتخصيصات الإلكترونية

7.4. Order of Subshell Energies and Assignments

تتنبأ نظرية الكم بأن طاقة ذرة الهيدروجين ذات الإلكترون الوحيد، تعتمد فقط على القيمة n في معادلة بور التالية :

$$E = - R.h.c / n^2 \qquad (3)$$

لكن الوضع يكون أكثر تعقيداً نظراً لسلوك الذرات.

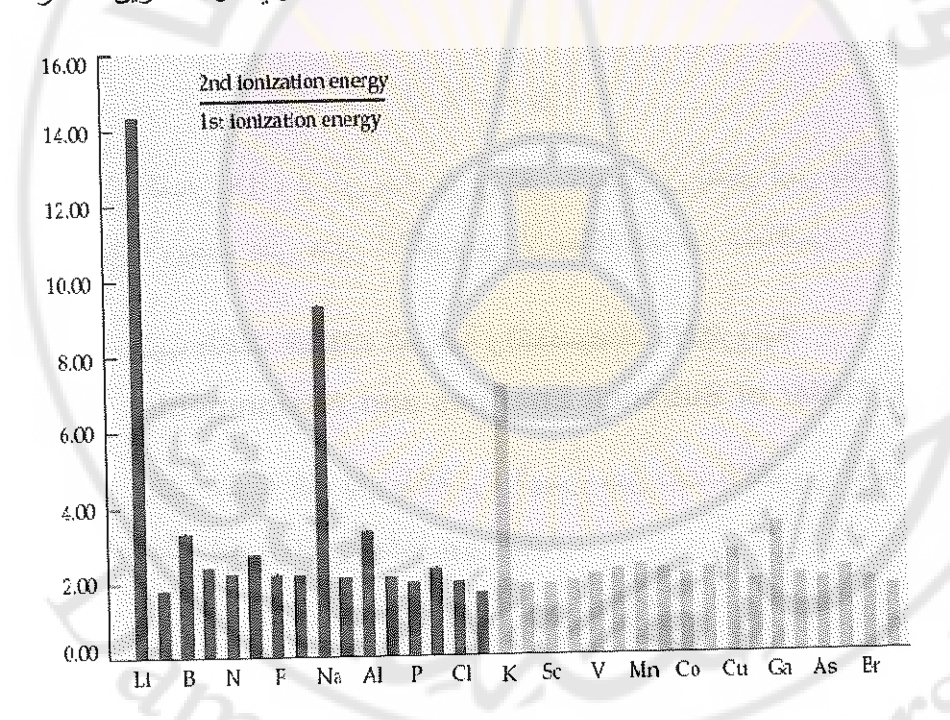
فالرسم البياني لطاقة التأين الموضح بالشكل-8 وكذلك الترتيب المحدد بشكل تقريبي لطاقات الطبقة الفرعية في ذات الشكل يظهران أن طاقات الطبقة

الفرعية للذرات متعددة الإلكترونات يعتمد على كلٍ من n و ℓ. فعلى سبيل المثال تملك الطبقات الفرعية ذات n = 3 طاقات مختلفة ، وتكون طاقاتها وفق الترتيب الآتي :

$$3s < 3p < 3d$$

تقع الطبقات الفرعية لطبقة رئيسة في عصابة معطاة للطاقات. وتصبح فجوات الطاقة بين عصابات طاقة الطبقات الفرعية للطبقة الرئيسة المعطاة أصغر عندما تتزايد n ، وهذا يعني أن قمة عصابة الطاقات لإحدى الطبقات الكوانتية الرئيسة يمكن أن تتداخل أخيراً بعصابة الطاقات للطبقة الرئيسة التالية الأعلى.

الشكل-8- نسبة طاقات التأين الثانية إلى الأولى بدلالة العدد الذري لأول عشرين عنصراً.



يقود ترتيب طاقة الطبقة الفرعية في الشكل-9 والتوزع الإلكتروني الفعلي للعناصر لقاعدتين عامتين تساعدانا على التنبؤ بالتوزع الإلكتروني للعناصر :

1- تخصص الإلكترونات إلى الطبقات الفرعية وفق تزايد القيمة $(n+\ell)$.

2- من أجل طبقتين فرعيتين لهما نفس القيمة $(n+\ell)$ فإن الإلكترونات تخصص أولاً إلى :

الطبقة الفرعية 2s : $(n+\ell = 3+2 = 5)$

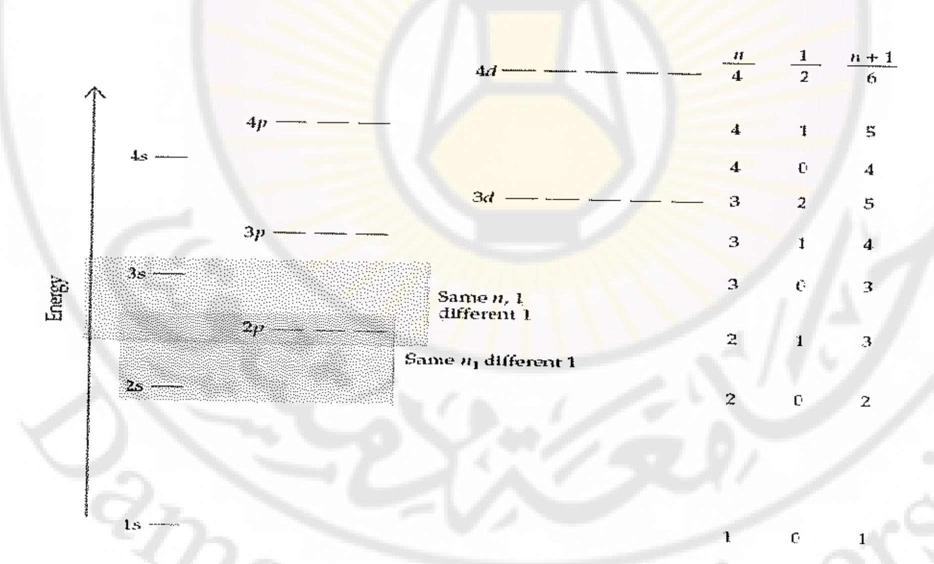
قبل الطبقة الفرعية : 2p $(n+\ell = 2+1 = 3)$ ؛

أو أنها تخصص بالترتيب 3s : $(n+\ell = 3+0 = 3)$

قبل 3p : $(n+\ell = 3+1 = 4)$

قبل 3d : $(n+\ell = 3+2 = 5)$.

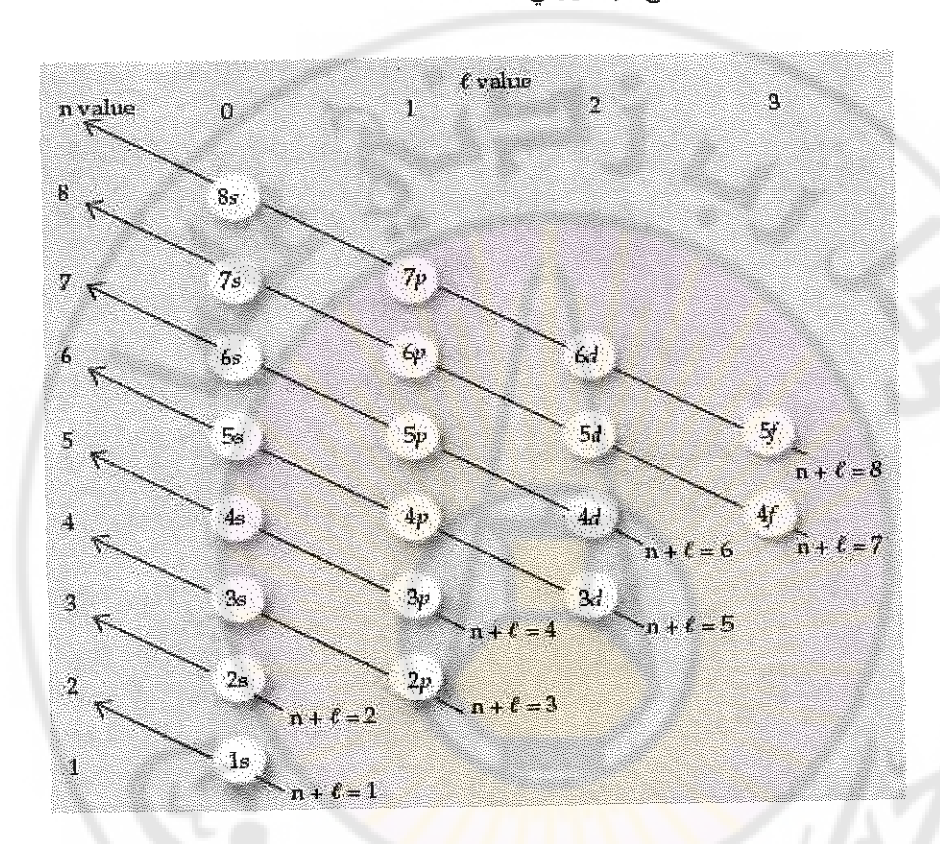
الشكل- 9- في الذرة متعددة الإلكترونات تتزايد طاقات الطبقات الإلكترونية الرئيسة مع تزايد n ، وتتزايد طاقات الطبقات الفرعية مع تزايد ℓ (لم يُدرّج محور الطاقة).



وهذا يعني أيضاً أن الإلكترونات تملأ الطبقة الفرعية 4s $(n+\ell=4)$ قبل ملء الطبقة الفرعية 3d $(n+\ell=5)$.

ولقد تمّ التحقق تجريبياً وعلى نحوٍ كافٍ من ترتيب هذا التوزع للإلكترونات والموضّح في الشكل-10 التالي.

الشكل-10- مخطط التوزع الإلكتروني.



لاحظ أن الطبقات الفرعية في ذرات مملوءة باتجاه تزايد (n+ℓ) . وعندما تملك طبقات فرعية عديدة نفس القيمة لـــ (n+ℓ) فإن الطبقات الفرعية تملأ بحسب تزايد (n). ولاستخدام هذا المخطط إبدأ من 1S واتبع الأسهم بحسب تزايد (n+ℓ). وهكذا يكون ترتيب الملء :

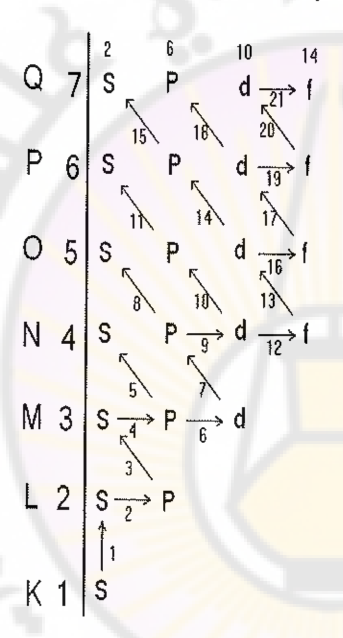
1S → 2S → 2P → 3S → 3P → 4S → 3d ......

7-4-1- التوزع الإلكتروني للذرات

Configuration 7.4.1- Atomic Electron

يعطى التوزع الإلكتروني للعناصر الكيميائية المعروفة في الجدول الدوري من خلال المخطط المبسّط الموضّح في الشكل-11.

الشكل-11- مخطط التوزّع الإلكتروني.



ويعطي الجدول-8 التالي التوزع الإلكتروني لعناصر الجدول الدوري بطريقة الغاز الخامل الذي يسبق بالدور للعنصر المعني بالتوزع.

ويمثل هذا الجدول الحالة الأساسية للتوزع الإلكتروني.

الجدول-8- التوزع الإلكتروني للعناصر الكيميائية بحسب تزايد العدد الذري.

Z	Element	Configuration	Z	Element	Configuration	Z	Element	Configuration
1	H	$1s^1$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
2	He	$1s^2$	39	Y	$[Kr]4d^15s^2$	76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$
3	Li	$[He]2s^1$	40	Zr	$[Kr]4d^25s^2$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$
4	Be	$[He]2s^2$	41	Nb	$[Kr]4d^45s^1$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
5	B	$[He]2s^22p^1$	42	Mo	$[Kr]4d^55s^1$	79	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
6	C	$[He]2s^22p^2$	43	Tc	$[Kr]4d^55s^2$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$	44	Ru	$[Kr]4d^75s^1$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
8	O	$[He]2s^22p^4$	45	Rh	$[Kr]4d^85s^1$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
9	F	$[He]2s^22p^5$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
11	Na	$[Ne]3s^1$	48	Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	49	In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	50	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	51	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	52	Te	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	89	Ac	$[Rn]6d^17s^2$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	53	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	90	Th	$[Rn]6d^27s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	91	Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	92	U	$[Rn]5f^36d^17s^2$
19	K	$[Ar]4s^1$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	93	Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	57	La	$[Xe]5d^16s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
21	Sc	$[Ar]3d^14s^2$	58	Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^76d^17s^2$
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^97s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^54s^1$	61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$	98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
27	Co	$[Ar]3d^74s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	103	Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	104	Rf	$[Rn]5f^{14}6d^27s^2$
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	105	Ha	$[Rn]5f^{14}6d^37s^2$
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	106	Sg	$[Rn]5f^{14}6d^47s^2$
33	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	107	Ns	$[Rn]5f^{14}6d^57s^2$
34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	108	Hs	$[Rn]5f^{14}6d^67s^2$
35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	109	Mt	$[Rn]5f^{14}6d^77s^2$
36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$			
37	Rb	$[Kr]5s^1$	74	W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$			

7-4-1-1- التوزع الإلكتروني لعناصر المجموعات الرئيسة

7.4.1.1- Electron Configurations of the Main Group Elements

يملك عنصر الهيدروجين (العنصر الأول في الجدول الدوري) إلكتروناً واحداً في المدار 1s. وإحدى طرق وصف توزعه الإلكتروني تكون من خلال مخطط صندوق المدار المعروف ، ولكن الطريقة البديلة الأكثر شيوعاً هي طريقة الترميز الطيفي. وباستخدام هذه الطريقة فإننا نكتب التوزع الإلكتروني للهيدروجين على النحو : $1s^1$: H(1)

أي :

عدد الإلكترونات المخصصة للمدار ← $1s^1$ ← رقم الطبقة الرئيسة (n)
↑
نوع المدار ذي القيمة (ℓ)

ونستطيع استخدام الطريقة نفسها لوصف توزع العناصر الأخرى.

الجدول-9- التوزع الإلكتروني للعناصر العشرة الأولى من الجدول الدوري.

	Electron Configuration	ℓ n + ℓ	1s 0 1	2s 0 2	2p 1 3
H	$1s^1$		[↑]	[ ]	[ ][ ][ ]
He	$1s^2$		[↑↓]	[ ]	[ ][ ][ ]
Li	$1s^2 2s^1$		[↑↓]	[↑]	[ ][ ][ ]
Be	$1s^2 2s^2$		[↑↓]	[↑↓]	[ ][ ][ ]
R	$1s^2 2s^2 2p^1$		[↑↓]	[↑↓]	[↑][ ][ ]
C	$1s^2 2s^2 2p^2$		[↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][ ]
N	$1s^2 2s^2 2p^3$		[↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][↑]
O	$1s^2 2s^2 2p^4$		[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑][↑]
F	$1s^2 2s^2 2p^5$		[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑]
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$		[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓]

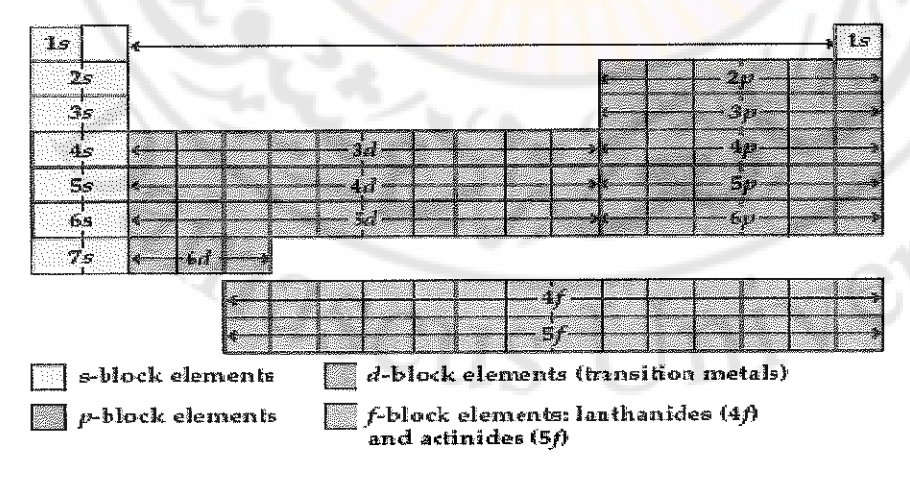
يلي الهيدروجين الهليوم-He الذي يحوي إلكترونين ثم الليثيوم-Li من المجموعة 1A ذي 3 إلكترونات وهو العنصر الأول من الدور الثاني للجدول الدوري. حيث يخصص الإلكترونان الأولان إلى الطبقة الرئيسة n=1 ، بينما يخصص الإلكترون الثالث إلى الطبقة الرئيسة n=2.

ووفقاً لمخطط السوية الطاقية في الشكل-1.10 ، فإن الإلكترون الثالث يجب أن يكون في الطبقة الفرعية 2s ‏(n+ℓ=2) ويكون الترميز الطيفي لتوزع الليثيوم هو : $Li(3):\ 1s^2\ 2s^1$

تكمن أهمية التوزع الإلكتروني في أن توزع المدار الأخير ينبؤنا عن موقع العنصر في الجدول الدوري للعناصر الكيميائية. فرقم الطبقة الرئيسة يدل على رقم الدور ، ويدل عدد الإلكترونات المخصصة لهذا المدار الأخير على رقم المجموعة. وبناءً عليه فإن الليثيوم يقع في الدور الثاني والمجموعة الأولى.

تملك جميع عناصر المجموعة 1A (والمجموعة 1B) إلكتروناً وحيداً مخصصاً إلى المدار s من الطبقة الرئيسة n ، التي من أجلها يكون n هو رقم الدور الذي يتواجد فيه العنصر، انظر الشكل-12.

الشكل-12- التوزع الإلكتروني والجدول الدوري.



خصصت إلكترونات العنصر الأكثر سطحية إلى مدارات مشار إليها انظر الجدول- 6. فعلى سبيل المثال ؛ يكون البوتاسيوم- K العنصر الأول من السطر (الدور) الرابع : n=4 ويملك التوزع الإلكتروني للعنصر السابق له في الجدول (Ar) بالإضافة إلى الإلكترون الأخير المخصص للمدار 4s. والبيريليوم-Be في المجموعة 2A الذي يملك إلكترونين في المدار 1s إضافةً إلى إلكترونين زائدين ويبيّن الشكل-12 أن المدار 2s يكون مناسباً لهما ؛ وبالتالي فإن التوزع الإلكتروني للبيريليوم هو : **Be(4) : $1s^2$ 2s**

تملك جميع عناصر المجموعة **2A** توزعاً إلكترونياً هو التوزع الإلكتروني للغاز الخامل السابق له بالدور إضافة إلى المدار **ns^2** ، حيث n هو الدور الذي يتواجد فيه العنصر من الجدول الدوري.

ولأن جميع عناصر المجموعة 1A تملك توزعاً ns^1 ، والعناصر في المجموعة 2A تملك التوزع ns^2 فتدعى تلك العناصر عناصر الكتلة – s.

وعند البور-B (المجموعة 3A) نصادف أولاً عنصراً في بناء العناصر على الجانب الأيمن من الجدول الدوري. ولأن المدارين 1s , 2s يُملأان في ذرة البور ، فإن الإلكترون الخامس يجب أن يخصص إلى المدا2p.

وفي الحقيقة فإن جميع العناصر من المجموعة 3A وحتى المجموعة 8A تملك إلكترونات في المدارات p وجميعها يأخذ التوزع الإلكتروني : **ns^2 np^x** ، حيث x هو رقم المجموعة.

يكون الكربون-C (المجموعة 4A) هو العنصر الثاني في الكتلة-p وبالتالي فإن إلكتروناً ثانياً يخصص إلى المدارات 2p. وفي الحالة الأساسية للكربون (طاقته الأخفض) فإن هذا الإلكترون يخصص إلى مدارات p المتبقية ، ويجب أن يأخذ التوجه السبيني نفسه كما في الإلكترون الأول للمدار p السابق.

وعموماً ، عندما تخصص الإلكترونات إلى المدارات : p أو d أو f فإن كل إلكترون لاحق يخصص لمدارٍ مختلف للطبقة الفرعية ؛ ويأخذ كل إلكترون نفس السبين (عدد اللف الذاتي) كما في الإلكترون السابق. وباستمرار هذا المنوال يتوالى ملء نصف الطبقة الفرعية.

ويجب أن تخصص الإلكترونات الإضافية إلى المدارات نصف الممتلئة. ويدعى هذا الإجراء بقاعدة هوند – **Hund's rule** التي تنص على أن معظم الترتيب المستقر للإلكترونات يكون مع العدد الأعظمي للإلكترونات غير المتزاوجة ، وجميعها بنفس التوجه السبيني. وهذا ما يجعل الطاقة الكلية لأي ذرة أقل ما يمكن (الأمر الذي يجعل الذرة مستقرة).

لاحظ أن الكربون هو العنصر الثاني من عناصر الكتلة–p ، وبالتالي فإنه يجب أن يكون هناك إلكترونان–p (إلى جانب إلكترونين–2s موجودين سابقاً في الطبقة الرئيسة n=2). ولأن الكربون يكون في الدور الثاني من الجدول الدوري ، فإن المدارات–p اللازمة أو المشاركة هي 2p. وهكذا يمكننا مباشرة كتابة التوزع الإلكتروني للكربون بالرجوع إلى الجدول الدوري على هذا النحو : $C(6) : 1S^2\ 2S^2\ 2P^2$

انطلاقاً من الهيدروجين ؛ وبالمرور من يسار الجدول الدوري إلى يمينه عبر الأدوار المتلاحقة فإنه يمكننا أن نكتب $1s^2$ حتى الوصول إلى نهاية الدور الأول ومن ثم $2s^2$ وأخيراً 2p حتى نجعل عدد الإلكترونات ستة. وباعتبار أن الكربون يكون في المجموعة 4A من الجدول الدوري ؛ لأنه يملك أربعة إلكترونات في الطبقة الرئيسة n = 2.

النتروجين–N في الدور 2 والمجموعة 5A ، وهو العنصر الثالث في الكتلة–p وهكذا فإنه مجموعة من خمسة إلكترونات في الطبقة الرئيسة n=2 ؛ اثنان

منهما مخصصان للطبقة الفرعية–2p. ووفقاً لقاعدة هوند فإن كل إلكترون في الطبقة الفرعية يشغل مداراً مختلفاً من 2p. وتملك جميع ذرات المجموعة 5A توزعاً متشابهاً : **$2s^2\ np^3$** ، حيث n هو رقم الدور الذي يقع فيه العنصر في الجدول الدوري.

يلي النتروجين (5A) الأوكسجين–O (6A) الذي يملك مجموعة من خمسة إلكترونات في الطبقة الرئيسة الخارجية : إلكترونان مخصصان للمدار 2s ، كما هو عليه الحال بالنسبة للعنصر الرابع من الكتلة–p ، فإن الإلكترونات الأربعة الأخرى تكون مخصصة للمدارات 2p. لقد كانت الطبقة الفرعية–2p في النتروجين نصف ممتلئة ، بحيث تحوي إلكتروناً واحداً في كل مدار. ولهذا السبب فإن الإلكترون الرابع من 2p في الأوكسجين يجب أن يتزاوج بإلكترون موجود مسبقاً.

ليس هناك من فرق لأي مدار يخصص هذا الإلكترون (فجميع مدارات–2p تملك نفس الطاقة ، ولكنها يجب أن تأخذ سبيناً معاكساً للإلكترون الآخر المخصص سابقاً لذلك المدار ، انظر الجدول–7) ؛ وذلك لأن كل إلكترون يأخذ مجموعة مختلفة من الأعداد الكمية الأربعة (مبدأ **باولي** في الاستبعاد).

يكون الفلور في المجموعة–7A من الدور الثاني ، وهو يملك سبعة إلكترونات في الطبقة الرئيسة (n = 2) اثنان منهما يشغلان الطبقة الفرعية–2s ، والخمسة الباقية تشغل الطبقة الفرعية–2p. وتملك جميع ذرات الهالوجين توزعاً متشابهاً هو: **$ns^2\ np^5$** ، حيث n هو من جديد رقم الدور (أو الطبقة الرئيسة) الذي يقع فيه العنصر.

مثل جميع العناصر الأخرى في المجموعة 8A ، فإن النيون–Ne غاز خامل. وتملك جميع عناصر المجموعة 8A (باستثناء الهليوم) ثمانية إلكترونات في

الطبقة الرئيسة ذات القيمة الأعلى لـــ n وبالتالي فجميعها يملك التوزع : ns^2 np^6 ، (حيث n هو الدور الذي يتواجد فيه العنصر). وهذا يعني أن جميع الغازات الخاملة تملك طبقات فرعية ns و np ممتلئة. ويرتبط الخمول الكيميائي شبه الكامل للغازات النادرة (أو النبيلة) بهذا التوزع الإلكتروني.

العنصر التالي بعد النيون هو الصوديوم-Na ، وبه يُفتتح دور جديد (انظر الجدول الدوري). ولأن الصوديوم هو العنصر الأول ذي n = 3 ، فإن الإلكترون الإضافي يجب أن يخصص إلى المدار 3s (تذكر أن جميع العناصر في المجموعة **1A** تأخذ التوزع : ns^1).

وهكذا فإن التوزع الإلكتروني الكامل للصوديوم هو توزع النيون (الغاز الخامل السابق له بالدور) زائداً إلكترون $3s^1$: $Na(23) : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

أو : $Na(23) :\ [Ne]\ 3s^1$

لقد كتبنا التوزع الإلكتروني للصوديوم بطريقتين :

- إحداهما بشكل مختصر ، تستخدم توزع الغاز الخامل.
- والترتيب الذي يسبق الإلكترون $3s^1$ هو لذلك الغاز الخامل (النيون) ، بدلاً من كتابة : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

وتمثل الطبقات الإلكترونية الرئيسة المكتملة بوضع رمز الغاز الخامل الموافق ضمن قوسين متوسطين ، ويشار للإلكترونات المتضمنة في طريقة ترميز الغاز الخامل بإلكترونات لبيّة للذرة. وهذه الطريقة ليست فقط لكسب الوقت في كتابة التوزع الإلكتروني ، ولكنها أيضاً توصل الفكرة بأن الإلكترونات اللبيّة يمكن أن تهمل عموماً لدى دراسة كيمياء أي عنصر. وتكون الإلكترونات خلف الإلكترونات اللبيّة ، كالإلكترون $3s^1$ في حال الصوديوم ، إلكترونات تكافؤ ؛ وهي التي تحدد الخواص الكيميائية للعنصر.

7-4-1-2- التوزع الإلكتروني للعناصر الإنتقالية

7.4.2.1- Electron Configurations for the Transition Elements

يتمّ شغل الطبقات الفرعية d أو f اعتباراً من عناصر الدور الرابع وحتى الدور السادس في وسط الجدول الدوري (انظر الشكل11 والجدول-7). وغالباً ما يشار إلى العناصر التي تملأ الطبقات الفرعية d على أنها عناصر انتقالية. أما العناصر التي يتم فيها ملء الطبقات الفرعية f فتدعى بالعناصر الإنتقالية الداخلية ، وبشكل أكثر تحديداً تدعى **باللانتانيدات** (العناصر التي يتم فيها ملء المدارات 4f) و**الأكتينيدات** (العناصر التي يتمّ فيها ملء المدارات 5f).

ووفقاً للشكل-12الذي يقوم على توزع إلكتروني محدد تجريبياً ، فإن العناصر الانتقالية تكون مسبوقة دوماً بعنصرين من الكتلة-s.

وتبعاً لذلك ، فإن السكانديوم-Sc (العنصر الإنتقالي الأول) يأخذ التوزع الإلكتروني : $[Ar]\ 3d^1\ 4s^2$ ، ويتبعه التيتانيوم-Ti بتوزع : $[Ar]\ 3d^2\ 4s^2$.

إن التوزع المتوقع للكروم-Cr هو : $[Ar]\ 3d^4\ 4s^2$ ، إلا أن التوزع الفعلي له يملك إلكتروناً مخصصاً لكل من المدارات الست المتاحة (3d, 4s) : $[Ar]\ 3d^5\ 4s^1$ ؛ انظر الجدول- 10.

الجدول-10 – مخططات الصندوق المدارات للعناصر من الكالسيوم حتى الزنك.

		3d	4s
Ca	$[Ar]4s^2$	[ ][ ][ ][ ][ ]	[↑↓]
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	[↑][ ][ ][ ][ ]	[↑↓]
Ti	$[Ar]3d^24s^2$	[↑][↑][ ][ ][ ]	[↑↓]
V	$[Ar]3d^34s^2$	[↑][↑][↑][ ][ ]	[↑↓]
Cr*	$[Ar]3d^54s^1$	[↑][↑][↑][↑][↑]	[↑]
Mn	$[Ar]3d^54s^2$	[↑][↑][↑][↑][↑]	[↑↓]
Fe	$[Ar]3d^64s^2$	[↑↓][↑][↑][↑][↑]	[↑↓]
Co	$[Ar]3d^74s^2$	[↑↓][↑↓][↑][↑][↑]	[↑↓]
Ni	$[Ar]3d^84s^2$	[↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑]	[↑↓]
Cu*	$[Ar]3d^{10}4s^1$	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑]
Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓]

*These configurations do not follow the "$n + \ell$" rule.

وهذا مبَرر لأن المدارات- 3d, 4s تملك تقريباً الطاقة نفسها ، مما يؤدي ارتقاء ستة مدارات إلى ذات الطاقة تقريباً. ويخصص كل إلكترون من إلكترونات التكافؤ الستة للكروم لمدار منفصل.

ويفسر ذلك الحقيقة بأنه ثمة بين الحين والآخر اختلافات ضيئلة بين التوزع المتنبأ به والتوزع الفعلي للعنصر ؛ وهذا لا يؤثر كثيراً على كيمياء العنصر.

يلي الكروم ذرات المنغنيز-Mn والحديد-Fe والنيكل-Ni ، التي تملك توزعات يمكن توقعها على أساس الشكل-11. إلا أن النحاس-Cu يكون توزعه مختلفاً قليلاً عما هو متوقع. فهذا العنصر من المجموعة 1B يملك إلكتروناً أعزب (منفرداً) في المدار-4s ، كما هو متوقع من رقم مجموعته ،

لذلك فإن الإلكترونات العشرة المتبقية بعد نواة الآرغون-Ar تخصص إلى المدارات-3d. ينهي الزنك-Zn أولى السلاسل الإنتقالية ، حيث تملأ المدارات-4s و 3d بالكامل ، كما هو متوقع للمجموعة 2B.

يتبع الدور الخامس (n=5) منوال الدور الرابع بتغيرات طفيفة.

ولكن الدور السادس (n=6) يتضمن سلسلة اللانتانيدات التي تبدأ باللانتانيوم-La ، وهو العنصر الأول من الكتلة-d ويأخذ التوزع : $[Xe]5d^1\ 6s^2$.

والعنصر التالي له هو السيريوم-Ce الذي يقبع في سطر منفصل أسفل الجدول الدوري مع العناصر التي تخصص فيها الإلكترونات لأول مرة إلى المدارات-f ، وهذا يعني أن توزع السيريوم هو : $[Xe]4f^1\ 5d^1\ 6s^2$.

وبالانتقال عبر سلسلة اللانتانيدات يستمر هذا المنوال ببعض التغير ، وذلك من خلال 14 إلكتروناً مخصصة إلى 7 مدارات-5f ، حيث يملك اللوتيتيوم-Lu التوزع الإلكتروني : $[Xe]4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$.

وإذا ما أخذنا بعين الاعتبار التنبؤ بالتوزع الإلكتروني لذرات العناصر في الكتل-d و f ، فإننا سنرى اختلافات طفيفة يمكن أن تحدث بين التوزع الفعلي (الجدول-8) والتوزع المتنبأ به. إلا أن الكيميائيين أكثر اهتماماً بكيمياء الأيونات المتشكلة من العناصر ؛ ولا يبدي التوزع الإلكتروني للأيونات أيّ شذوذ عما سبق من توزع إلكتروني للذرات.

7-4-1-3- التوزع الإلكتروني للأيونات

7.4.1.3- Electron Configurations of Ions

يعود قدرٌ كبير من كيمياء العناصر إلى أيوناتها. يتم تشكل الكاتيون (الأيون الموجب) من ذرته المعتدلة بنزع إلكترون أو أكثر من الطبقة الإلكترونية الأعلى (ذات القيمة الأعلى لـ n). وإذا كان هناك فرصة لطبقة فرعية داخل الطبقة الرئيسة ذات الترتيب n ، فإنه يزال إلكترون أو أكثر ، وتمثل هذه الإلكترونات المنزوعة إلكترونات التكافؤ للذرة.

وهكذا فإن إيون الصوديوم Na^+ يتشكل بإزالة الإلكترون $3s^1$ من ذرة Na ،

أي : $Na: [1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1] \rightarrow Na^+[1s^2\ 2s^2\ 2p^6]+e^-$

ويتشكل أيون الألمنيوم Al^{3+} بإزالة ثلاثة إلكترونات من الطبقة الرئيسة n=3 لذرة Al : $Al: [1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1] \rightarrow Al^{3+}[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ ] + 3e^-$

تنطبق القاعدة العامة نفسها على ذرات المعادن الإنتقالية ؛ هذا يعني أن الأيون الموجب للتيتانيوم Ti^{2+} يأخذ التوزع الإلكتروني : $[Ar]3d^2$ ، والذي نحصل عليه بنزع إلكترونين من ذرته Ti على النحو :

$$Ti[Ar]3d^2\ 4s^2 \rightarrow Ti^{2+}[\ Ar]3d^2 + 2e^-$$

وتملك الأيونات الموجبة للحديد Fe^{2+} و Fe^{3+} التوزع الإلكتروني : $[Ar]3d^6$ و $[Ar]3d^5$ على التوالي.

وعموماً ، تأخذ جميع الأيونات الموجبة (الكاتيونات) للمعادن الإنتقالية المألوفة توزعاً من النمط العام : $[\text{noble gas core}](n - 1)d^x$

ومن المهم جداً أن نتذكر أنه لدى كاتيونات المعادن الإنتقالية تتحدد الخواص الكيميائية والفيزيائية من خلال وجود الإلكترونات في المدارات-d. فالذرات والأيونات ذات الإلكترونات غير المتزاوجة تكوّن بارامغناطيسية ، هذا يعني أنها قادرة على الانجذاب إلى الحقل المغناطيسي.

والبارامغناطيسية مهمة هنا لأنها تقدم دليلاً تجريبياً على أن أيونات المعادن الانتقالية ذات الشحنة (+2) أو أكبر لا تملك إلكترونات ns. فعلى سبيل المثال يكون أيون الحديد Fe^{2+} ذا بارامغناطيسية إلى حدّ 4 إلكترونات عزباء ؛ بينما يملك الأيون Fe^{3+} للحديد 5 إلكترونات عزباء. وهذا يعني أنه بدلاً من إزالة ثلاثة إلكترونات-3d لتشكل الأيون Fe^{3+} ؛ فإن الأيون يبقى بارامغناطيسياً ، لكن لمدى ثلاثة إلكترونات عزباء فقط.

الفصل الثالث : العلاقات العامة المتعلقة ببنية المادة

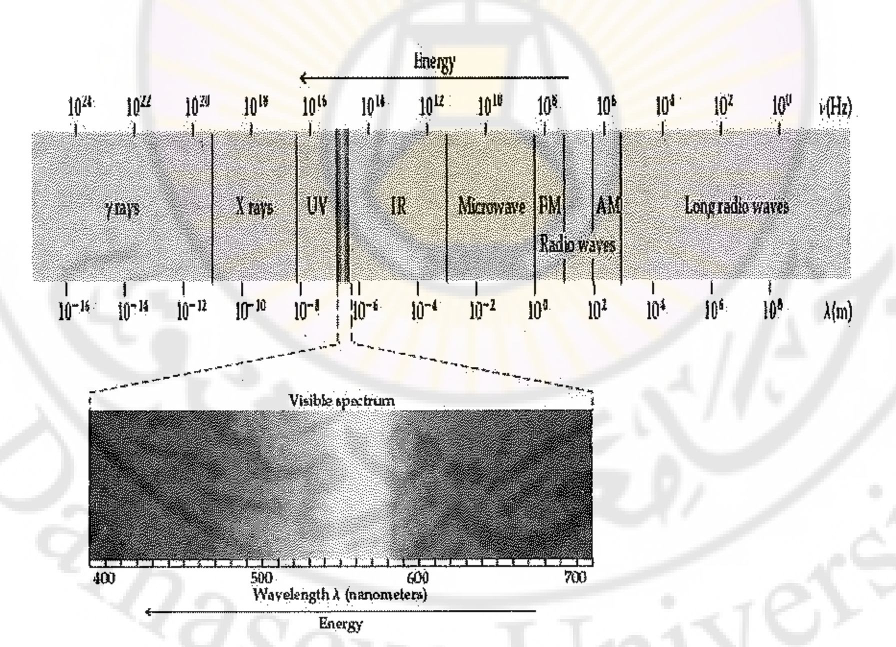
Chapter –3: Relations Related with Structure of Matter

1- قانون مكسويل في الإشعاع الكهرومغناطيسي

1. Electromagnetic Radiation& Maxwell's Law

في عام 1864 طوّر مكسويل- **J. Maxwell** نظرية رياضية لامعة لوصف جميع أشكال الإشعاع ذات الاهتزاز الموجي الكهرومغناطيسي في الفضاء مثل الضوء وأشعة اكس (X) وإشعاعات المايكرويف والإشعاعات التلفازية والإشارات الراديوية. وتشرح هذه النظرية سلوك الإلكترونات في الذرة. يوضّح الشكل-1 مخططاً للطيف عموماً.

الشكل-1- الطيف الكهرومغناطيسي : الضوء المرئي جزء صغير من كامل الطيف.



تزداد طاقة الإشعاع:من نهاية الأمواج الراديوية (تواتر صغير υ وطول موجي كبير λ) إلى نهاية أشعة – γ ذات (التواتر الكبير υ والطول الموجي الصغير λ).

تنص نظرية مكسويل في الاهتزازات الموجية الكهرومغناطيسية على أن جداء الطول الموجي-Wavelength (λ) بالتواتر-freeqently (υ) يساوي سرعة الموجة (ويتحقق ذلك من أجل أي حركة دورية بما فيها الإشعاع)،أي :

$$\lambda . \upsilon = c \qquad (1)$$

ومن المعلوم أن الطيف المرئي :

يبتدئ من البنفسجي (ذي الطول الموجي 0.4 µm) ،

وينتهي باللون الأحمر (ذي الطول الموجي 0.7 µm).

ومن المعلوم أيضاً أن سرعة الضوء: **$C = 2.998 X10^8 \approx 3x10^8$ m/s**.

وبحسب علاقة مكسويل فإن تواتر الضوء يتناسب عكساً مع طوله الموجي.

وبشكل عام يزداد الطول الموجي باستمرار لدى الانتقال من أشعة غاما إلى أشعة اكس إلى منطقة فوق البنفسجي **UV** (**U**ltra-**V**iolet) إلى الطيف المرئي (**V**isible-**S**pectrum) إلى منطقة تحت الحمراء **IR** (**I**nfra-**R**ed) إلى إشعاعات المايكرويف إلى الإشعاعات الراديوية (القصيرة - FM- والطويلة) إلى الإشعاعات التلفازية.

تطبيق-1- ما هو تواتر اللون الأحمر ذي الطول الموجي 0.4 µm ؟

الحـــــل :

من العلاقة (1) نجد أن : $\lambda . \upsilon = c \rightarrow \upsilon = c/\lambda$

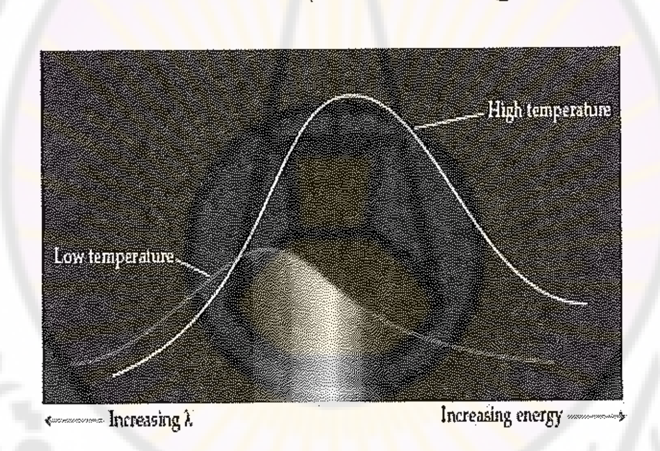
$\upsilon = 3x10^8 \ m.s^{-1}/0.4 \ x10^{-9} \ m$

$\upsilon = 0.75x10^{-17} \ s^{-1} = 7.5x10^{-18}$ Hz

2- إشعاع الطاقة وقانون بلانك 2. Energy Radiation & Planck Law

لدى تسخين قطعة معدن فإنها تصدر إشعاعاً كهرومغناطيسياً بطول موجي يعتمد على درجة الحرارة. ففي البداية يكون لون الإشعاع أحمر قاتماً ، وعند درجات حرارة أعلى يصبح اللون الأحمر ساطعاً ، ولدى درجات حرارة أعلى أكثر ينقلب احمرار اللون إلى الأبيض الساطع. فأعيننا تكتشف الإشعاعات الواقعة فقط في الطيف المرئي من الإشعاع الكهرومغناطيسي. وعندما يُسخّن المعدن فإن النهاية العظمى في منحني الشدة الضوئية بدلالة الطول الموجي تغير اتجاهها أكثر فأكثر إلى منطقة UV ، ومن ثمّ فإن لون الجسم المتوهج ينقلب من الأحمر إلى الأصفر وأخيراً إلى الأبيض (الحار!).

الشكل-2- طيف الإشعاع المنبعث عن جسم مسخن.



الخط الأحمر هو طيف من الجسم الأحمر الساخن نظراً لأن الطول الموجي للشدة الأعظمية تحدث عند الطول الموجي للضوء الأحمر. وعندما تزداد درجة حرارة الجسم يصبح لون الجسم برتقالياً أكثر ثم أصفر ؛ وعندئذ ينزاح الطول الموجي لشدة الإشعاع الأعظمي نحو الأطوال الموجية الأقصر (نحو تحت البنفسجي).

ويكون الجسم أبيض ساخناً عند درجات عالية جداً ، وثمّة شدة إشعاع قابلة للمقارنة عند جميع الأطوال الموجية للطيف المرئي.

في عام 1900 قدّم الفيزيائي الألماني ماكس بلانك – **M. Planck** تفسيراً لطيف الجسم المسخّن ؛ فعندما يُصدر الجسم إشعاعاً يجب أن تكون كمية صغرى من الطاقة قد انبعثت في أثناء صدور الإشعاع. هذا يعني أنه هناك رزمة (أو باقة) صغيرة من الطاقة لا يمكن أن تصدر كمية أصغر منها (مثلما أن الذرة هي أصغر جزء من المادة).

لقد سمى بلانك هذه الرزمة بالكوانتم – Quanta ؛ وأعلن لاحقاً أن طاقة الكوانتم E ترتبط بتواتر الإشعاع υ من خلال المعادلة التالية :

$$E_{quantum} = h \cdot \upsilon_{radiation} \qquad (2)$$

يدعى ثابت التناسب h بثابت بلانك ،

وتبلغ قيمته :

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\ J.s$$

استطاع بلانك باستخدام نظريته في الكم من حساب عدد الكمّات لكل تواتر ينبعث عن الجسم المسخن.

ويعطي عدد الكمّات المنبثعة في الثانية الواحدة شدة (أو كثافة) الإشعاع –Intensity. ولأن التواتر مرتبط بالطول الموجي فإن بلانك كان قادراً على حساب طيف الجسم المسخن ؛ حيث كانت نتائجه متوافقة بشكل ممتاز مع الطيوف المقاسة.

3- الفعل الكهرضوئي وقانون أينشتاين

3-Photoelectro Action Einstein's Law

يحدث الفعل الكهرضوئي للمادة عندما يضرب الضوء الساقط سطح المعدن مسبباً تهيج الإلكترونات ؛ مما يؤدي إلى تحرك الإلكترونات المهيجة بالضوء من المهبط (الكاثود- Cathode) الضوئي إلى المصعد (الآنود- Anode) المشحون إيجاباً وبالتالي سريان التيار في الخلية.

الشكل-3- الفعل الكهرضوئي.

a- خلية ضوئية تعمل بالفعل الكهرضوئي. يتألف الجزء الرئيسي من الخلية من كاتود حساس للضوء. وتكون مادة الكاتود عادة معدن تتهيج إلكتروناته إذا قذف بفوتونات الضوء ذي الطاقة الكافية ؛ وتتحرك الإلكترونات المثارة إلى الآنود ويسري التيار في الخلية. تستعمل مثل هذه الأداة كمفتاح في الدارة الكهربائية.

b- عندما يزداد تواتر الضوء المسلّط لا يلاحظ أي تيار حتى يبلغ التواتر الحرج. وعند هذا التواتر يملك الضوء طاقة كافية لإقتلاع إلكترون من سطح الكاتود الضوئي.

وإذا استخدم ضوء بكثافة أعلى ، أي ضوء ذو كثافة فوتونات أعلى ، فإن الأثر الوحيد المتسبب هو انطلاق المزيد من الفوتونات من السطح. ويلاحظ بدء التيار عند نفس التواتر كالذي مع الضوء ذي الكثافة الأخفض. وعندما يستعمل ضوء بتواتر أعلى من الحد الأدنى فإن الطاقة الزائدة للفوتونات تجعل الإلكترون يغادر الذرة بسرعة كبيرة.

لقد فسّر أينشتاين هذه الظاهرة بضم فكرة طاقة الكوانتم لبلانك وملاحظة أن الضوء لا يمكن وصفه حاملاً لخواص موجية فقط وإنما يحمل خواص مادية أيضاً. فقد افترض أن الجسيمات عديمة الكتلة التي تدعى الآن بالفوتونات -Photons والتي تحمل الطاقة الموضّحة بقانون بلانك. وهذا يعني أن طاقة كل فوتون من سيل الفوتونات يتناسب طرداً مع تواتر موجته.

تطبيق-2-

تستخدم أقراص CD المضغوطة أشعة الليزر التي تصدر الضوء الأحمر ذي الطول الموجي 685 nm. ماهي طاقة الفوتون من هذا الضوء ، وما هي طاقة المول منه ؟

الحـــل :

لنستخدم أولاً قانون مكسويل : $\lambda \cdot \upsilon = c$

ومنه نجد أن الطول الموجي : $\upsilon = c / \lambda$

وبتعويض القيم العددية نجد أن تواتر الفوتون هو:

$$\upsilon = 2.998\text{x}10^{8}\ \text{ms}^{-1} / 6.85\text{x}10^{-7}\ \text{m} = 4.38\text{x}10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

وتعطى طاقة الفوتون بالعلاقة : $E = h \cdot \upsilon$

$$E = (6.626\text{x}10^{-34}\ \text{J.s}).(4.38\text{x}10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 2.90\text{x}10^{-19}\ \text{J}$$

وتكون طاقة المول من الفوتونات : $E_m = N_A \cdot E$

$$E_m = (6.023\text{x}10^{23}\ \text{mol}^{-1}).(2.90\text{x}10^{-19}\ \text{J}) = 175\ \text{kJ}$$

4- طاقة المستوى- ن وعلاقة بور

4. Energy Level (n) & Bohr's Relationship

بيّن الفيزيائي الدنماركي نرنست بور- **N. Bohr** لأول مرة الصلة بين طيوف الذرات المهيجة والأفكار الكوانتية لكل من بلانك وأينشتاين.

وكما بات معلوماً من أبسط نماذج الذرة (ذرة H) حيث يتحرك الإلكترون على مدار دائري حول النواة. والمشكلة لهذا النموذج على صعيد الفيزياء التقليدية أن الإلكترون المشحون سلباً والذي يدور في حقل النواة المشحونة إيجاباً سوف يفقد طاقة ويسقط أخيراً في النواة ؛ ولكنّ هذا الأمر لا يحدث !

ولحلّ هذه المشكلة قدّم بور فكرة أن إلكترون ذرة الهيدروجين قد يمتلك مدارات أو سويات طاقية محددة ؛ ولقد حدد هوية فرق الطاقة بين المستويات أو المدارات ككوانتم مفرد للطاقة بحيث يمكن القول إن طاقة الإلكترون في الذرة مكممة. وبضم فكرة التكميم مع قوانين الحركة في الفيزياء التقليدية ، بيّن بور أن الطاقة التي يمتلكها الإلكترون في المدار n للذرة تعطى بالمعادلة البسيطة التالية :

$$E_n = -\ R.h.C\ /\ n^2 \qquad (3)$$

يدعى الثابت R بثابت – Reidberg وتساوي قيمته :

$$R = 1.097\ x10^7\ m^{-1}$$

توضح هذه المعادلة (3) أن طاقة الإلكترون تصبح أقل سلبية لدى تزايد n.

وهكذا فإن المدار الأخفض أو الأكثر سلبية في الطاقة من أجل (n=1) يكون أقرب إلى النواة ؛ وهذا ما يكون عليه عادة إلكترون ذرة H في هذه السوية الطاقية.

ويُقال عن الذرة التي يمكن أن تكون إلكتروناتها في سوياتها الطاقية الأخفض إنها في حالتها الأساسية. ويجب أن تقدم الطاقة لتحريك الإلكترون أبعد فأبعد عن النواة ؛ لأن النواة الموجبة والإلكترون السالب يجذب كل منهما الآخر. وعندما يحتل إلكترون في ذرة H مداراً تكون فيه $n>1$ فإن الذرة هي ستملك طاقة أكثر مما عليه الحال في السوية الأساسية (الطاقة تكون أقل سلبية) ويقال الذرة في الحالة المثارة.

تطبيق-3-

احسب طاقتي الحالتين $n=2$, $n=1$ لذرة H بواحدة J/mol , J/atom .

الحـــــل :

1- عندما : $n = 1$

تصبح علاقة الطاقة : $E_1 = - \quad = - RhC/(n)^2$

$E_1 = - R.h.C / (1)^2$

$E_1 = - (1.097x10^7 \ m^{-1}).(6.626x10^{-34} \ J.s).(2.998x10^8 \ m.s^{-1})$

$E_1 = - 2.179x10^{-18}$ J/atom

2- وعندما : $n = 2$

تصبح علاقة الطاقة على الشكل : $E_2 = - R.h.C/(2)^2 = - RhC/4$

وبمقارنة E_1 مع E_2 نجد أن : $E_2 = E_1 / 4$

وبالتالي فإن :

$E_2 = - 2.179x10^{-18} / 4 = -5.448x10^{-19}$ J/atom

3- تعطى السوية الطاقية بواحدة kJ/mol بالعلاقة : $E_1^* = N_A . E_1$

$E_1^* = (6.023x10^{23} mol^{-1}).(-2.179x10^{18} \ J) = -1312x10^5$ kJ/mol

لاحظ أن E_1 أكثر سلبية من E_2 ؛ وينتج ذلك ، لأن معادلة بور تعكس حقيقة أن طاقة التدافع بين جسيمين مشحونين عكساً (الإلكترون ونواة الذرة) تعتمد

على شحنتيهما والمسافة بينهما (وفقاً لقانون كولون – Coulomb) فالإلكترون الأقرب للنواة يكون ذا طاقة تنافر أكبر. هذا يعني أن قيمة E تكون أكثر سلبية عندما تصبح المسافة أصغر ، ولذلك يقول الكيميائيون(أو الفيزيائيون) بأن الطاقة تكون أخفض (هذا يعني أكثر سلبية).

5– الخواص الموجية للإلكترون وعلاقة دوبري

5– Electron Wave Properties & De–Broglie's Relationship

في عام 1925 اقترح **دوبري–DeBroglie** أن الإلكترون الحر ذا الكتلة m ويتحرك بسرعة v يجب أن يكون مرتبطاً بطول موجة λ تعطى بالعلاقة الآتية :

$$\lambda = h / m.v \qquad (4)$$

لقد كانت هذه الفكرة ثورية (ارتباط طول الموجة λ بكمية الحركة **m.v**) ؛ لأنها ربطت الخواص الجسيمية للإلكترون (m,v) بالخواص الموجية (λ).

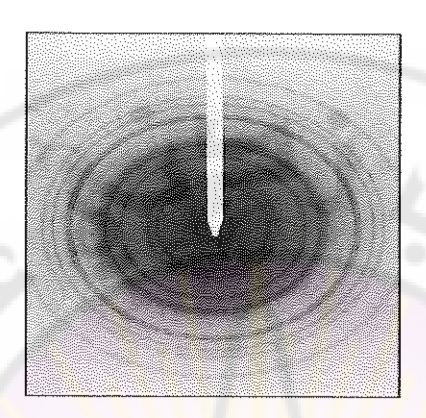
وجاء الإثبات التجريبي في الحال عام 1927 من **Germer – Davisson** اللذين عملا على جرس الهاتف ، حيث وجدا أن شعاع الإلكترونات يحيد مثل أشعة الضوء عبر ذرات صفيحة معدنية رقيقة.

تقترح معادلة دوبري أن أي جسيم متحرك يمتلك طولاً موجياً مرافقاً. لكن إذا λ كبيرة جداً بحيث يكون من الصعب أن تقاس ، فإن جداء m بـــ v يجب أن يكون صغيراً جداً لأن h هي أيضاً صغيرة جداً.

فعلى سبيل المثال : إن كرة البيسبول ذات الكتلة 114 g وتسير بسرعة 110 m/h تملك قيمة كبيرة للجداء (m.v = 5.6 kg.m/s) ونتيجة لذلك فإن القيمة الصغيرة بشكل غير معقول لطول الموجة هو ($1.2\ x10^{-34}$ m).

إن هذه القيمة الضئيلة هي في الحقيقة لا معنى لها ، لأنها لا يمكن أن تقاس بأية وسيلة متوفرة حالياً.

الشكل-4- نموذج حيود الإلكترون المستحصل لأجل رقاقة ألمينيوم



وإنه من الممكن رصد خواص شبيه بالموجية من جسيمات مادية لامتناهية في الصغر مثل البروتونات والإلكترونات والنترونات.

6- علاقة المادة بالطاقة وقانون أينشتاين

6. Matter and Energy & Einstein`s Law

بيّن ألبرت أينشتاين- **A. Einstein** بعد اكتشافه للنظرية النسبية أن المادة والطاقة شيئان متكافئان من خلال معادلتة الشهيرة التالية :

$$E = (\Delta m).C^2 \qquad (5)$$

أي أن فناء المادة يؤدي إلى توليد طاقة ، وبتعبير آخر ، فإن ضياع أي مقدار من المادة يقابله بالتأكيد انتشار للطاقة.

ملاحظة - يجب الانتباه إلى أن فناء المادة يؤدي إلى توليد طاقة ، ولكن العكس غير ممكن.

تطبيق-4-

إن الضياع في كتلة المواد (الداخلة في التفاعل والناتجة عنه) لدى تفاعل احتراق 12 g من C لتشكيل 44 g من غاز CO_2 يؤدي إلى انتشار حرارة قدرها 393 kJ. والسؤال الذي يطرح نفسه ما هو الضياع في المادة الناجم عن انتشار هذه الطاقة الحرارية ؟

الحـــل :

يُعبّر عن تفاعل الاحتراق هذا بالمعادلة :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad ; \quad \Delta H = -394 \text{ kJ/mol}$$

ووفقاً لقانون أينشتاين في الطاقة نجد الكتلة الضائعة (المكافئة للطاقة) تساوي :

$$E = (\Delta m).C^2 \rightarrow \Delta m = E / C^2$$

$$\Delta m = 394 / (3x10^8 \text{ m.s}^{-1})^2 \text{ kJ} = 43.778x10^{-10} \text{ g}$$

لا يمكن قياس كتلة المادة الضائعة بأدق الموازين الحديثة والمتطوّرة المتاحة لنا في الوقت الراهن ، ومن ثمّ فيمكن إهمالها من دون ارتكابٍ لأي خطأ.

تطبيق-5- ما الطاقة الكهربائية الناتجة عن إفناء 1 g من المادة ؟

الحـــل :

بتطبيق قانون أينشتاين في العلاقة (5) : $E = (\Delta m).C^2$

$$E = 1 \text{ g}x(3x10^8 \text{ m.s}^{-1})^2 = 9 \text{ x}10^{16}\text{J}$$

$$E = 9x10^{16}x6.242x10^{18}\text{eV} = 126.24x10^{15} \text{ kW/h}$$

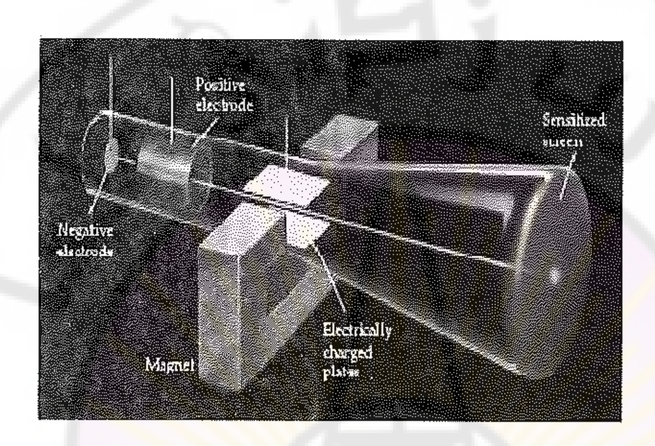
7- تعيين نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته

7. Determination of Ratio (e/m)

في عام 1897 استخدم تومسون - **Sir J. Thomson** (1856-1940) أنبوب أشعة مهبطية مصمم خصيصاً لتطبيق حقولٍ كهربائية ومغناطيسية متواقتة على حزمة من الأشعة المهبطية (الشكل-5).

لم يكن تومسون قادراً على تحديد شحنة الإلكترون ولا كتلته بشكلٍ مستقلٍ. ولكنه اقترح وعلى أساس حقيقة أن الأشعة المهبطية هي حزمة من الجسيمات المشحونة سلباً ، أن هذه الجسيمات هي ذاتها المرتبطة بتجارب فارادي.

الشكل-5- تجربة تومسون لقياس نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته.



تمر حزمة أشعة الإلكترونات عبر حقل مغناطيسي ثم حقل كهربائي.

ترتب التجربة بحيث إن الحقل الكهربائي يتسبب بانحراف مسارحزمة الأشعة في اتجاه كما يتسبب الحقل المغناطيسي بانحرافها باتجاه معاكس.

ولدى توازن هذين الحقلين تحدد نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته على النحو :

يتوازن الإلكترون ذو السرعة v والكتلة m عل مساره المنحني تحت تأثير الحقل المغناطيس f_H المطبّق عليه وقوة تسارعه الثقالية f_G بحيث يتحقق :

$$f_H = f_G \qquad (6)$$

ولكن :

$$f_H = e.v.H \qquad (7)$$

و :

$$f_G = m.v^2 / r \qquad (8)$$

وبتعويض (7) و (8) في (6) نجد :

$$e.v.H = m.v^2 / r \qquad (9)$$

أو :

$$(e/m) = (v / r.H) \qquad (10)$$

تعطي العلاقة (10) نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته من خلال سرعة الإلكترون v وشدة الحقل المغناطيسي H ونصف قطر المسار الدائري r.

ويمكن تحديد سرعة الإلكترون بتطبيق حقل كهربائي f_E يعاكس تأثير الحقل المغناطيسي f_H مما يؤدي إلى إرجاع الإلكترونات إلى مسارها ، أي :

$$f_E = f_H \qquad (11)$$

وتعطى شدة الحقل الكهربائي بالعلاقة

$$f_E = e.E \qquad (12)$$

وبتعويض (7) و (12) في (11) نجد :

$$e.E = e.v.H \qquad (13)$$

ومنه :

$$v = E / H \qquad (14)$$

وأخيراً نجد بتعويض (9) في (5) أن :

$$(e/m) = (E / r.H) \qquad (15)$$

يتضح من العلاقة (15) أن النسبة (e/m) تتحدد فقط من خلال نصف قطر المسار ، بالإضافة إلى شدتي الحقلين المطبقين الكهربائي والمغناطيسي.

لقد حصل تومسون على نفس القيمة من أجل النسبة (e/m) في تجارب لعشرين معدناً مختلفاً ، والعديد من الغازات في أنبوب الأشعة المهبطية.

$$(e/m) = 1.7588\times10^{8}\ C/g \qquad (16)$$

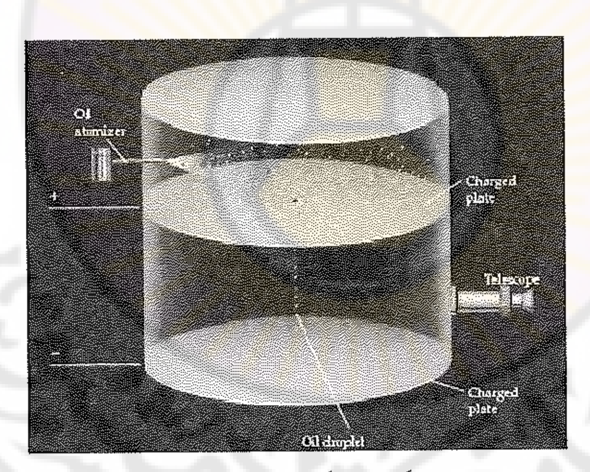
ومن معرفة أحد المقدارين e أو m يمكن تحديد الآخر.

8- تعيين شحنة الإلكترون وتجربة ميليكان

8- Determination of Electron Charge

في عام 1909 قاس روبرت ميليكان- **R. Millikan** الشحنة التي يحملها الإلكترون ، وبالتالي فقد كان قادراً على حساب كتلته. ويوضح الشكل-6 جهاز ميليكان المستخدم في تلك التجربة.

الشكل-6- تجربة مليكان في تجربة قطرات الزيت.



استخدم ميليكان مجهراً صغيراً لكشف قطيرات الزيت المرذوذة.

يتمّ بخّ رذاذ ناعم من قطيرات الزيت في حجرة التجربة. وتتأين جزيئات الغاز تحت تأثير حزمة أشعة اكس المسلطة إلى أيونات موجبة وإلكترونات. تلتصق الإلكترونات بقطيرات الزيت ؛ حيث تأخذ بعض القطيرات إلكتروناً ويأخذ بعضها إلكترونين وبعضها الآخر يأخذ ثلاثة إلكترونات وهكذا ... إلخ.

تسقط القطيرات المشحونة سلباً تحت تأثير قوة الثقالة إلى المنطقة بين الصفيحتين المشحونتين كهربائياً. وتتعادل قوة الثقالة تماماً وقوة التجاذب ما بين قطرة الزيت السالبة والصفيحة العليا المشحونة إيجاباً.

وبتحليل هاتين القوتين يتم التوصل إلى شحنة الإلكترون على النحو الآتي :

تعطى قوة الثقالة (نحو الأسفل) التي تخضع لها القطرة بالعلاقة :

$$f_G = m.g \qquad (17)$$

تعطى قوة الجذب الكهربائي (نحو الأعلى) لقطرة الزيت إلى الصفيحة الموجبة بالعلاقة :

$$f_E = q.E \qquad (18)$$

وبالمساواة بين العلاقتين (17) و (18) نجد :

$$q = m.(g/E) \qquad (19)$$

إن كلاً من g و E معلوم ، وبمعرفة كتلة الإلكترون m يتم تحديد شحنتة q. ويمكن معرفة كتلة القطرة m عملياً بجعلها تسقط في الهواء سقوطاً حراً ؛ وبقياس السرعة الحدية لسقوط كرية الزيت V يمكن حساب نصف قطرها R ، حيث تتناسب السرعة V مع R^3.

ومن علاقة كتلة القطرة m بكل من حجمها φ والكثافة ρ ، أي :

$$m = \rho.\varphi \qquad (20)$$

ولكن حجم الكرة :

$$\varphi = (4/3).\pi.\ R^3 \qquad (21)$$

وبتعويض (21) في (20) يكون :

$$q = (4/3).\pi.\ R^3.\rho \qquad (22)$$

وبهذه الطريقة وجد ميليكان أن شحنة قطيرة الزيت (شحنة الإلكترون) تساوي:

$$q = 1.60 \times 10^{-19}\ C \qquad (23)$$

تملك قطيرات الزيت المختلفة شحنات مختلفة ، ولكن ميليكان وجد أن كلاً منها كان عدداً صحيحاً لأصغر الشحنات (وكانت من مرتبة : $1.60 \times 10^{-19} C$).

وبعد معرفة شحنة الإلكترون يمكن حساب كتلته ، حيث يكون لنا :

$$(e/m) = 1.7588 \times 10^{8}\ C/g \ \rightarrow\ m = e.\ (m/e) \qquad (24)$$

$$m = 1.60 \times 10^{-19} C \times (10^{-8}/1.7588) g/C = 0.9097 \times 10^{-27}\ g \qquad (25)$$

والقيمتان المعروفتان الآن لكتلة الإلكترون وشحنته هما على التوالي :

$$e = -1.60218 \times 10^{-19}\ C \ ; \quad m = 9.10939 \times 10^{-28}\ g$$

لقد بيّنت التجارب الإضافية التي أجريت لاحقاً أن الأشعة المهبطية تملك ذات الخواص كالتي تملكها جسيمات- β الصادرة عن العناصر المشعة ؛ مقدمة بذلك دليلاً آخراً على أن الإلكترون هو جسيم أولي للمادة.

9- تعيين نصف قطر المدار الذري وسرعة الإلكترون

9. Determination of Atomic Orbital Radius & Electron Speed

يتحدد نصف قطر المدار الذري الذي يسير عليه الإلكترون من خلال الشرط الكوانتي لبور ، الذي ينص على أن العزم الزاوي للإلكترون على مداره :

$$\omega = (h/2\pi)\ .\ n \ (\text{عدد صحيح})$$

أي أن :

$$\omega = m.v.r = n.(h/2\pi) \qquad (26)$$

يخضع الإلكترون أثناء حركته على مداره إلى تأثير قوتين :

الأولى– كهربائية جاذبة :

$$f_E = Z.(e^2/r^2) \qquad (27)$$

الثانية – ميكانيكية نابذة :

$$f_G = m.(v^2/r) \qquad (28)$$

وعند التوازن يكون :

$$f_E = f_G \qquad (29)$$

وبتعويض العلاقتين (27) و (28) في (29) نجد أن :

$$Z.(e^2/r^2) = m.(v^2/r) \rightarrow m.v^2.r = Z.e^2 \qquad (30)$$

بتربيع العلاقة (26) نجد :

$$(m.v^2.r).(m.r) = n^2.(h^2/4\pi^2) \qquad (31)$$

وبتعويض (30) في (31) :

$$(Z.e^2).(m.r) = n^2.(h^2/4\pi^2) \qquad (32)$$

وبالتالي يكون نصف قطر المدار :

$$r = n^2h^2 / 4\pi^2Ze^2m \qquad (33)$$

وللحصول على سرعة الإلكترون على مداره نعوّض قيمة r من العلاقة (33) في العلاقة (30) :

$$mv\ (n^2h^2/4\pi^2Ze^2m) = nh / 2\pi \qquad (34)$$

وبالتالي فإن سرعة الإلكترون على مداره تعطى بالعلاقة :

$$v = 2\pi Ze^2 / nh \qquad (35)$$

تعطي العلاقة (35) سرعة الإلكترون على مداره.

10- طاقة الإلكترون على مداره — 10. Energy of the Electron

10-1- الطاقة الحركية — 10.1. Kinetic Energy

تعرّف الطاقة الحركية E_c لجسيم بالعلاقة :

$$E_c = ½ (mv^2) \qquad (36)$$

وبتعويض (30) في (36) نجد :

$$E_c = (Ze^2/2r) \qquad (37)$$

تعطي العلاقة (37) الطاقة الحركية للإلكترون على مداره بدلالة هويته : شحنته ونصف قطره ، وهي موجبة.

10-2- الطاقة الكامنة — 10.2. Potential Energy

يمكن اعتبار أن الطاقة الكامنة للإلكترون E_p تساوي الصفر على بعدٍ لا متناه من النواة. ومن أجل تقريب الإلكترون من النواة (جلبه من اللانهاية) ووضعه على مدار نصف قطره r

يجب بذل عمل يكافئ طاقته الكامنة أي :

$$E_p = W = \int_\infty f_E \, dr \qquad (38)$$

وبتعويض (27) في (38) :

$$E_p = \int_\infty Z(e^2/r^2)\, dr = Ze^2 \int_\infty dr/r^2 \qquad (39)$$

وبمكاملة العلاقة (39) نجد :

$$E_p = Ze^2 [-1/r_\infty] = - Ze^2 [1/r]_\infty = - Ze^2 [(1/r)-(1/\infty)] \qquad (40)$$

وهكذاً نحصل على عبارة الطاقة الكامنة :

$$E_p = -Z(e^2/r) \qquad (41)$$

الطاقة الكامنة للإلكترون على مداره بدلالة شحنته ونصف قطره ، وهي سالبة.

10.3. Total Energy — 10-3 - الطاقة الكلية

الطاقة الكلية هي مجموع الطاقتين الحركية والكامنة ، أي :

$$E_t = E_c + E_p \qquad (42)$$

بتعويض العلاقتين (36) و (39) في العلاقة (40) نجد :

$$E_t = z(e^2/2r) + Z(-e^2/r) = -Z(e^2/2r) \qquad (43)$$

الطاقة الكلية للإلكترون على مداره بدلالة شحنته ونصف قطره ، وهي سالبة.

تمرين-1 :

احسب من أجل مدار إلكترون ذرة الهيدروجين كلاً من :

1- نصف القطر الذري. 2- سرعة الإلكترون.

3- الطاقة الحركية للإلكترون. 4- الطاقة الكامنة للإلكترون.

5- الطاقة الكلية للإلكترون. 6- العزم الزاوي للإلكترون.

تمرين-2 :

بفرض أن إلكترون ذرة الهيدروجين انتقل (لسبب أو لآخر) من مداره إلى المدار الثاني فما هو كلّ من :

1- نصف قطره الجديد ؟ 2- سرعته الجديدة ؟

3- طاقته الكامنة على مداره الجديد ؟ 4- طاقته الكلية على مداره الجديد ؟

5- عزمه الزاوي على مداريه القديم والجديد ؟ 6- قارن نتائج المدارين.



الفصل الرابع : الجدول الدوري والخصائص الدورية

Chapter -4 : Periodic Table and Periodic Properties

1- التطوّر التاريخي للجدول الدوري

1. Historical Development of Periodic Table

رغم إمكانية فهم ترتيب العناصر الكيميائية في الجدول الدوري في الوقت الحاضر على أساس البنية الإلكترونية ؛ فإن الجدول الدوري كان قد طوّر جذرياً من قبل العديد من الباحثين عبر الملاحظات التجريبية لصفات العناصر وخصائصها.

يشير التطوّر التاريخي للجدول الدوري الطرق الكيميائية التي تطوّرت وما زالت ، حيث قادت الملاحظات التجريبية إلى صياغة العلاقات المتبادلة التي تربط صفات العناصر ؛ ومن ثمّ التنبؤ بنتائج التجارب اللاحقة. وحالما يتم اختبار تلك التنبؤات ، فإن نظرية يمكن أن توضع.

في حوالي عام 1870 نظم ديمتري مندليف (1834-1907) أول جدول دوري لدى دراسته الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر. ففي السابع عشر من شباط من عام 1869 ، وفي جامعة -St. Petersburg في روسيا ، كان البروفيسور في الكيمياء العامة ديمتري مندلييف -**D. I. Mendeleev** يكتب فصلاً جديداً في كتابه الكيمياء والذي أصبح مشهوراً.

كان مندلييف على علمٍ بخواص العناصر المعروفة في حينه ، وكان قد سجلها على نحوٍ مستقلٍ في بطاقات منفصلة. ولدى خلطه البطاقات محاولاً استجماع أفكاره تراءى له أنه إذا رُتّبت العناصر بحسب تزايد كتلها الذرية ، فإن خواصاً محددة سوف تتكرر ولمرات عديدة وهذا ما أسماه بالدوريّة الحاصلة

في خواص العناصر ، وقد لخصّ ذلك في الجدول-1.

الشكل-1- الجدول الدوري لمندلييف عام 1870.

TABELLE II

REIHEN	GRUPPE I. — R^2O	GRUPPE II. — RO	GRUPPE III. — R^2O^3	GRUPPE IV. RH^4 RO^2	GRUPPE V. RH^3 R^2O^5	GRUPPE VI. RH^2 RO^3	GRUPPE VII. RH R^2O^7	GRUPPE VIII. — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

تمثل الفراغات المعلّمة بالخطوط البيضاء (الفارغة) العناصر التي استدل مندلييف على وجودها ؛ ولكنها كانت غير معروفة في ذلك الوقت. وهكذا فقد ترك مندلييف أماكن شاغرة في الجدول من أجلها. وتدل الرموز في أعلى الأعمدة (مثل R_2O , RH_4) على صيغ جزيئية كتبت بطريقة القرن 19 .

بنى مندلييف جدوله بصفّ العناصر في أسطر أفقية بحسب تزايد كتلها الذرية. وفي كل مرة يصل فيها إلى عنصر ذي خواص مشابهة لعنصر سابق في السطر ، فإنه يبتدئ سطراً جديداً ومن ثمّ فإن الأعمدة تحوي على عناصر متشابهة في الخواص.

إن السمات الأكثر أهمية لجدول مندلييف والعلامة المميزة لعبقريته وجرأته تكمن في أنه ترك أمكنة شاغرة ليحافظ على ذات الترتيب المنظّم والمنطقي القائم على التكرارية الدورية للخواص المتشابهة للعناصر ؛ حيث توقع أن تملأ تلك الشواغر بالعناصر التي سيتم اكتشافها لاحقاً. فعلى سبيل المثال ، وبحسب ازدياد الكتلة الذرية ، كان النحاس- Cu والزنك- Zn ومن ثمّ الأرسين- As. وإذا ما وضع الأرسين بعد الزنك ، فإنه سيقع تحت الألمنيوم- Al. ولكن الأرسين يشكّل مركبات مشابهة لتلك المتشكلة لدى كلٍ من الفوسفور- P والأنتموان- Sb وليس لمركبات الألمنيوم. ولذلك اقتنع مندلييف بأن عنصرين موجودين لم يكتشفا بعد بحيث أن كتلتهما الذرية تقع بين الزنك-Zn والأرسين -As. وبناءً عليه فإن الأرسين يأتي في الموقع تحت الفوسفور مباشرة.

وبالفعل فقد جاء اكتشاف العنصرين المفقودين في الحال وهما الغاليوم- Ga الذي تمّ اكتشافه عام 1875 والجرمانيوم- Ge في عام 1886. وفي السنوات اللاحقة تمّ ملء فجوات أخرى من الجدول الدوري لمندلييف على التوالي.

لم يقتصر عمل مندلييف على التنبؤ بوجود عناصر غير معروفة آنذاك ، وقد تمّ اكتشافها لاحقاً ، وإنما اكتشف أيضاً الكتل الذرية غير الدقيقة لتلك العناصر

بسبب الطرق الكيميائية البدائية المتبعة في تلك الأيام. وهذا ما وجده مندلييف لدى تناول عنصري التيلوريوم- Te واليود- I اللذان يأخذان الكتلتين الذريتين 128 و 127 على التوالي ؛ حيث يفيد تشابه الخواص الكيميائية في وضع التيلوريوم في نفس المجموعة مع الكبريت- S (المجموعة 6A) ووضع اليود في نفس مجموعة الكلور (المجموعة 7A) ، رغم أن هذا الوضع هو عكس لترتيبهما في الكتلة الذرية. لقد افترض مندلييف أن الكتلة الذرية للتيلوريوم المعروفة حينئذ يجب أن تكون غير صحيحة ، ولقد اثبت الزمن ذلك.

ولكننا نعلم منذ زمن أن الكتلة الذرية للتيلوريوم هي حقاً أكبر بقليل من الكتلة الذرية لليود. والمشكلة في ترتيب التيلوريوم واليود تدل على أن الكتلة الذرية ليست هي الخاصيّة التي تحكم الدورية ، وإنما خاصة أخرى قريبة منها.

لقد تمّ التعرّف على تلك الخاصية عام 1913 من قبل الإنكليزي – **Moseley** (1887–1915) الذي كان يعمل مع العالم ارنست رذرفورد؛ حيث قام موسيلي بقذف معادن مختلفة بإلكترونات الأشعة المهبطية حيث رصد أشعة–X المنبعثة عن تلك المعادن المقذوفة. وأكثر ما يهم في ذلك ، هو أن موسيلي وجد أن الأطوال الموجية لإشعاعات– X المنبعثة من قبل عنصر محدد تكون مرتبطة بدقةٍ بالعدد الذري لذلك العنصر.

وبناءً على تجاربه فقد أدرك موسيلي أن الخواص الذرية الأخرى يمكن أن تكون مرتبطة بالعدد الذري على نحوٍ مشابه ، وليس كما اعتقد مندلييف بالكتلة الذرية سابقاً. وبالفعل فإنه إذا ما رتبت العناصر الكيميائية بحسب تزايد أعدادها الذرية ، فإن الأخطاء في جدول مندلييف تكون قد صححت. وهذا يعني أخيراً أن قانون الدورية الكيميائية يجب يكون بحسب خواص العناصر التي تكون توابع دورية للعدد الذري.

رغم من أن جدول مندليف عُدّل مرات كثيرة خلال القرن والنصف الماضيين فإن الجدول الدوري لا يزال يعكس فهم مندليف الأصلي للخواص الكيميائية.

2– أهمية الجدول الدوري **2. Importance Of Periodic Table**

يُعدّ الجدول الدوري للعناصر الموضّح بالشكل–2 أحد أهم الوسائل فائدة في الكيمياء. فهو لا يحتوي فقط على قدرٍ وافر من المعلومات ، وإنما يمكننا من تنظيم الكثير من الأفكار في مجال الكيمياء.

لشكل-2 الجدول الدوري للعناصر الكيميائية.

ولذلك فإنه من المهم والضروري أن يكون الدارس للكيمياء ملماً بالسمات الرئيسة والمصطلحات المعتمدة في الجدول الدوري.

3- خصائص الجدول الدوري 3. Properties Of Periodic Table

رتبت العناصر الكيميائية في الجدول الدوري بحيث إن العناصر التي تملك خواصاً كيميائية وفيزيائية متشابهة تقع في أعمدة-Culoms شاقولية تدعى بالمجموعات – Groups أو الفصائل ، بينما تدعى الأسطر – Lines الأفقية من الجدول بالأدوار – Periods ، وهي مرقمة ابتداءً من الواحد للدور الحاوي فقط على الهيدروجين والهليوم.

يملك الجدول الدوري (المستخدم في أمريكا) مجموعات مرقمة من واحد حتى ثمانية ؛ وألحق كل رقم بحرف A أو B ، بحيث يشير الحرف A إلى مجموعات العناصر الرئيسة والحرف B إلى مجموعات العناصر الانتقالية.

وعلى سبيل المثال ، يكون الصوديوم Na في الفصيلة 1A وهو العنصر الأول من الدور الثالث ؛ بينما يكون الزئبق Hg في الفصيلة 2B والدور السادس.

يُقسم الجدول الدوري إلى بضع مناطق وفقاً لخواص العناصر الموجودة فيها ، والتي يمكن أن تصنّف إلى معادن (باللون الأزرق) وأشباه معادن (باللون الأخضر) واللامعادن (باللون الأصفر).

تصبح العناصر بالتدريج أقل معدنية عند الانتقال من يسار الجدول الدوري إلى يمينه ، وفي منطقة أشباه المعادن تكون صفاتها متوسطة ما بين تلك العائدة للمعادن واللامعادن. ربما نكون على معرفة بالكثير من خواص المعادن من خلال خبراتنا اليومية.

المعادن أجسام صلبة (عموماً) تنقل الحرارة والكهرباء وقابلة للسحب والطرق والتصفيح ؛ وتستطيع أن تشكل خلائط معدنية. فالحديد والألمنيوم يُستخدمان في صناعة أجزاء من السيارات وكثير من الآليات بسبب قابليتهما للسحب والتصفيح وكلفتيهما المنخفضة نسبياً عن المعادن الأخرى. بينما يستخدم النحاس في صناعة أسلاك التوصيل الكهربائي بسبب ناقليته الكهربائية المتميزة عن معظم المعادن. ويُطلى الكروم والنيكل على أجزاء السيارات لمنظر بريقهما المعدني الأفضل ، وأيضاً يقيان أجزاء السيارة من الصدأ والتآكل نتيجة تفاعلها بأكسجين الهواء.

تملك اللامعادن خواصاً متنوعة واسعة ؛ فبعضها صلب كاليود وبعضها سائل كالبروم ، وبعضها الآخر غاز كالآزوت والأوكسجين الموجودين في الهواء (بدرجة حرارة الغرفة). وباستثناء الغرافيت (أحد أشكال الكربون) ، فإن اللامعادن لا تنقل الحرارة والكهرباء.

وهذه الخاصية هي إحدى العوامل الرئيسة التي تميز اللامعادن عن المعادن.

تقع جميع اللامعادن على يمين خط الدرج (الزكزاك) الذي يمر بين الألمينيوم Al – السيليكون Si الجرمانيوم Ge – الزرنيخ As – الأنتموان Sb – التيليريوم Te – البولونيوم Po – الأستاتين. وتملك معظم العناصر المجاورة لهذا الخط بعض الخواص التي تكون معدنية بشكل أنموذجي وبعضها الآخر يملك خواصاً مميزة للامعادن. تدعى العناصر (B, Si, Ge, As, Sb, Te) بأشباه المعادن ، ويكون بعض منها شبه ناقل للكهرباء ، والتي شكّلت الأساس لثورة الإلكترونيات للعديد من العقود الماضية.

4- دورية العناصر الكيميائية 4. Periodity of Chemical Elements

تتشابه العناصر الكيميائية في خواصها في المجموعة (الفصيلة) الواحدة ، لكنها لا تتطابق. وتختلف بعض الخواص للعناصر في الفصيلة الواحدة بشكلٍ متدرج. وعلى سبيل المثال لا الحصر ، فإن درجات انصهار عناصر الفصيلة 1A من الليثيوم Li وحتى السيزيوم Cs هي على التوالي : (28 , 39 , 64 , 98 , 179)°C.

ويتفاعل الليثيوم ببطء مع الماء ، بينما يكون تفاعل الصوديوم معه أسرع ؛ ويكون تفاعل البوتاسيوم أسرع من تفاعل الصوديوم . ومن أجل العناصر في الفصيلة 1A فبمجرد التعرّض لرطوبة الهواء ينتج تفاعل عنيف حتى الانفجار. تكون جميع عناصر في الفصيلة 1A أجساماً معدنية صلبة ، وهي لينة ذات لون أبيض فضي ، باستثناء السيزيوم الذي يصبح سائلاً في درجة الحرارة 28°C. وتختلف الخواص الأخرى لبعض الدرجات ، ولكن ليس تدريجياً. على سبيل المثال ، فإن الكثافات للعناصر الصلبة من الليثيوم وحتى السيزيوم هي على التوالي : g/cm^3 (0.53, 0.97, 0.86, 1.53, 1.87).

فالليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم يملكون كثافات أقل من الواحد غرام لكل سم^3 وهكذا فإنها تطفو على سطح الماء عندما تتفاعل معه بعنف.

وتكون بعض الخواص مشابهة لكل عضو في المجموعة (الفصيلة). على سبيل المثال ، تتفاعل العناصر في الفصيلة الواحدة مع عناصر أخرى لتشكل مركبات متشابهة. ويكون هذا الاستنتاج الأكثر إقناعاً وفائدة والذي يمكن أن يجنى من الجدول الدوري.

وإذا ما أخذنا المعادن القلوية كمثال فإننا نجد أنها جميعاً تستطيع أن تتحد مع الهالوجينات لتعطي مركبات ذات صيغة MX وتعني أن ذرة واحدة من المعدن M تتحد مع ذرة واحدة من الهالوجين ومثال ذلك NaCl و KI.

إن نظرة تفحص واحدة للجدول تعطينا المقدرة على كتابة صيغ المركبات الهالوجينية لكل من السيزيوم والروبيديوم اللذين هما أقل معرفة بالنسبة لنا من سائر أعضاء الفصيلة. من هنا نستطيع التأكيد بأن كلوريدات وبروميدات كل من السيزيوم والروبيديوم يجب أن تملكا على التوالي الصيغ التالية : CsCl ، CsBr و RbCl ، RbBr.

والسؤال الذي يطرح نفسه الآن هو :

لماذا تملك عناصر نفس الفصيلة في الجدول الدوري سلوكاً كيميائياً متشابهاً ؟

ولماذا لا تأخذ المعادن واللامعادن نفس الصفات ؟

والجواب في أن جميع العناصر في أي فصيلة تملك ذرات ذات بنية إلكترونية متشابهة (وهذا صحيح بصورة خاصة من أجل عناصر المجموعات الرئيسة والغازات النادرة). وفي الحقيقة يكون المشهد الكيميائي للمادة متعلقاً بالدرجة الأولى بما يجري للإلكترونات في الذرات أثناء حدوث التفاعل الكيميائي.

5- أبرز معالم الجدول الدوري 5. Features of the Periodic Table

تترتب العناصر في الجدول الدوري في أعمدة شاقولية تملك نفس الخواص الكيميائية والفيزيائية ، وتدعى هذه الأعمدة بالمجموعات.

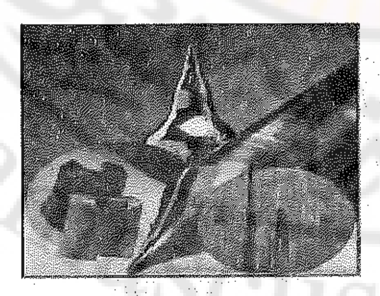
يتضمن الجدول الدوري للعناصر الكيميائية الشائع والمتعارف عليه عالمياً ثمان مجموعات (فصائل) للعناصر الرئيسة وقد رقمت من **1A** إلى **8A** ؛ وثماني مجموعات (فصائل) أيضاً للعناصر الثانوية (أو الانتقالية) وقد رُقمت من **1B** إلى **8B**.

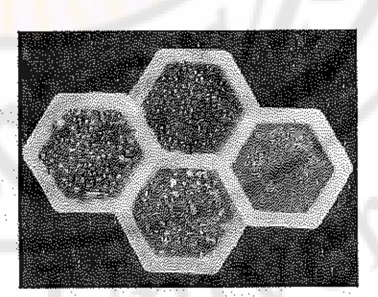
تسمى السطور الأفقية في الجدول الدوري بالأدوار وعددها سبعة ، وهي مرقمة من أعلى إلى أسفل. ويبتدئ الدور الأول بـــ H وتضم إضافة إليه He فقط. ويبتدئ الدور الثاني بـــ Li وينتهي بـــ Ne وهكذا على سبيل المثال، فإن الصوديوم- Na يقع في المجموعة 1A ويكون العنصر الأول من الدور الثالث. ويقع الزئبق- Hg في المجموعة 2B من الدور السادس.

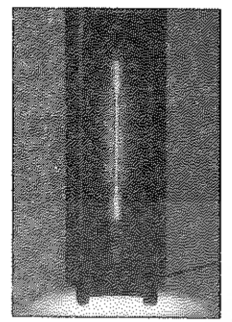
يُقسّم الجدول الدوري إلى بضعة مناطق وفق خواص العناصر التي يمكن أن تصنف كمعادن (لونها أزرق) وأشباه معادن (**أخضر**) ولامعادن (لونها **أصفر**).

تصبح العناصر بالتدريج أقل معدنية بالانتقال عبر الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين وفي منطقة أشباه المعادن تكون خواص العناصر متوسطة بين المعادن واللامعادن وتبيّن مجموعة الأشكال-3 بعض العناصر الكيميائية.

الأشكال-3- لبعض العناصر الكيميائية الشهيرة.


Group 4A: silicon (Si)

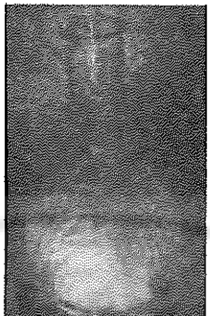

Group 4A: *left,* carbon (C); *top,* lead (Pb); *right,* tin (Sn); *bottom,* silicon (Si)



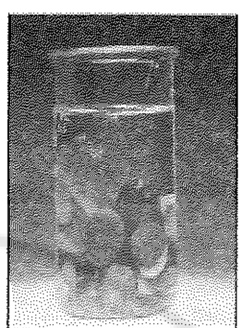
Group 8A: neon (Ne)



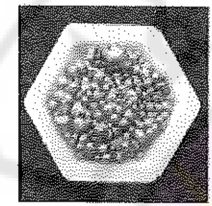
Group 7A: *left,* bromine (Br_2); *right,* iodine (I_2)



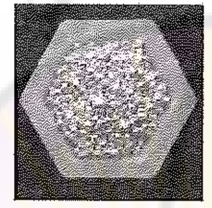
Group 5A: nitrogen (N_2)



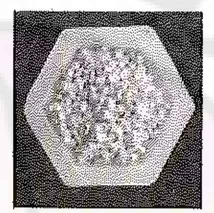
Group 5A: phosphorus (P)



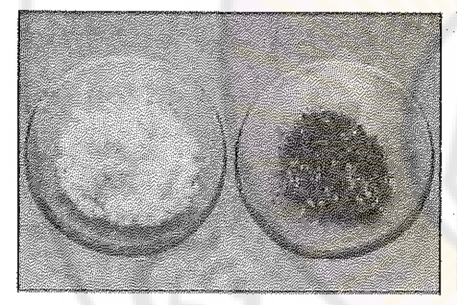
Group 1B, copper (Cu)



Group 1B, silver (Ag)



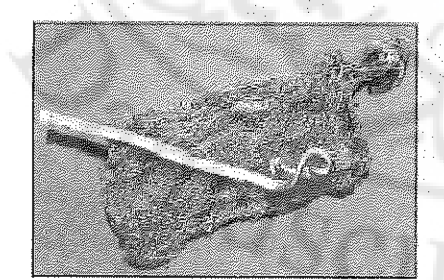
Group 1B, gold (Au)



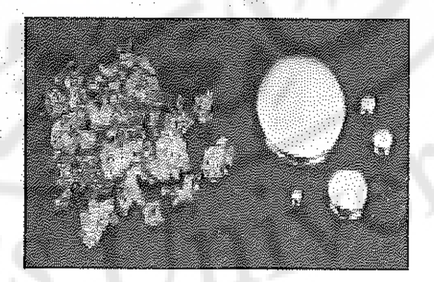
Group 6A: *left,* sulfur (S); *right,* selenium (Se)



Fourth period transition metals: *left to right,* Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu



Group 8B: platinum (Pt)



Group 2B: *left,* zinc (Zn); *right,* mercury (Hg)

المعادن هي أجسام صلبة ما عدا الزئبق ، وهي تنقل الحرارة والكهرباء وقابلة للسحب والتصفيح ويمكنها أن تشكل الخلائط (التي تمثل محاليل صلبة لمعدن أو أكثر في معدن آخر). فالحديد- Fe والألمنيوم- Al يستعملان في صناعة أجزاء كثيرة من السيارات بسبب قابليتهما للتصفيح والسحب ، بالإضافة إلى كلفتهما المنخفضة بالنسبة للمعادن الأخرى. ويُستخدم النحاس- Cu في صناعة الأسلاك الكهربائية بسبب ناقليته المتميزة للكهرباء عن باقي المعادن.

كما يستعمل الكروم- Cr في طلاء أجزاء من السيارات بسبب لمعانه وبريقه المعدني كما أنه يقي تلك الأجزاء من التآكل بالصدأ.

تملك اللامعادن خواصاً واسعة التنوع. فبعضها يكون صلباً كاليود- I وبعضها الآخر يكون غازاً ، مثل النتروجين- N والأوكسجين- O (الموجودين في الهواء) ؛ في حين يكون البروم سائلاً. وباستثناء الغرافيت الذي هو شكل من أشكال الكربون ، فإن اللامعادن لا يمكنها أن تنقل الكهرباء (التي تعتبر أحد أهم العوامل التي تميز اللامعادن عن المعادن).

وكما هو ملاحظ من الجدول الدوري ، فإن جميع اللامعادن تقع إلى يمين الخط المتعرّج (الزكزاك) الذي يمر بين الألمنيوم- Al وكل من السيليكون- Si والجرمانيوم- Ge وكل من الآرسين- As والأنتموان- Sb والتيلوريوم- Te وأخيراً بين البولونيوم- Po والأستاتين- At. وتملك معظم العناصر الواقعة بجانب هذا الخط المتعرج بعض الخواص المعدنية النموذجية ، وخواصاً أخرى مميزة للامعادن. وهذه العناصر هي :

(البور- B والسيليكون- Si والجرمانيوم- Ge والآرسين- As والأنتموان- Sb والتيلوريوم- Te) بأشباه المعادن Metalloids ، ويكون بعضها نصف ناقل للكهرباء وتشكّل الأساس لعلم الإلكترونيات.

6- الكيمياء والجدول الدوري

6. Chemistry and the Periodic Table

تحتوي الأعمدة الشاقولية (المجموعات أو الفصائل) للجدول الدوري عناصر تملك خواصاً كيميائية وفيزيائية متشابهة ، وتملك بعض هذه المجموعات أسماء مميزة تمكّن من التعرّف عليها. فالعناصر الواقعة في أقصى اليسار من الجدول الدوري أي في المجموعة 1A ، معروفة بالمعادن القلوية (ما عدا H).

تأتي القلوية من اللغة العربية ؛ حيث اكتشف الكيميائيون العرب القدامى أن رماد نباتات محددة ، والذي يدعى Al-Qali ؛ عندما ينحل في الماء يعطي مظهراً لزجاً ومزلقاً ، بالإضافة لحرقها لبشرة الجلد. وسبب ذلك أن الرماد يحتوي على مركبات عناصر المجموعة 1A التي تعطي المحاليل القلوية والأساسية عموماً.

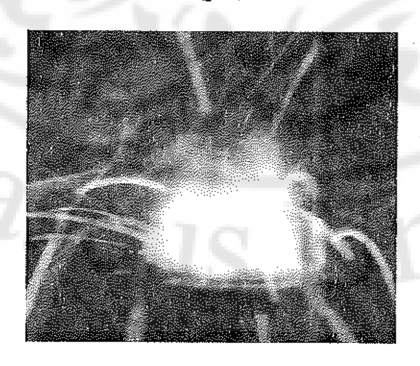
وتكون معادن المجموعة 1A فعّالة جداً ، فهي تتفاعل مع الماء لتعطي المحلول القلوي والهيدروجين على النحو التالي :

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$$

يبين الشكل-4 التفاعل العنيف للبوتاسيوم مع الماء مترافق باشتعال لهب بلونٍ أشهب زهري.

الشكل-4 – التفاعل العنيف للبوتاسيوم مع الماء.



وبسبب فعاليتها الشديدة فإن عناصر المجموعة 1A لا توجد حرة في الطبيعة ، وإنما توجد متحدة مع غيرها في مركبات.

من أهم مركبات هذه المجموعة ملح كلور الصوديوم- NaCl الذي لعب دوراً هاماً في التاريخ لأنه يشكل جزءً أساسياً من غذاء الإنسان والحيوان.

وكذلك تعتبر مركبات البوتاسيوم- K من المركبات المهمة في غذاء النبات. ونظراً لفعاليتها المتشابهة ، فإن جميع هذه العناصر المعدنية تشكل مركبات مع

الأوكسجين لها الصيغة العامة- M_2O مثل : $Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O$

(التي تعتبر جميعها أكاسيداً قلوية لأنها تعطي بانحلالها في الماء محاليل قلوية بالإضافة إلى انطلاق كمية من الحرارة) :

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH + \Delta$$

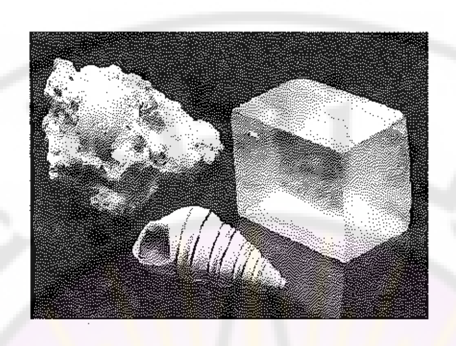
ويشكّل الهيدروجين والأوكسجين أيضاً مركباً له نفس الصيغة لأكاسيد المعادن القلوية مع استبدال القلوي بالهيدروجين ، ويسمى بالماء- H_2O.

تتألف المجموعة الثانية من يسار الجدول ، **2A** ، أيضاً من عناصر توجد في الطبيعة بشكل مركبات ولا تكون حرة. باستثناء البيريليوم- Be فإن هذه العناصر تتفاعل مع الماء لإنتاج محاليل قلوية ذات الصيغة العامة- $M(OH)_2$ وكذلك تسلك أكاسيدها- MO (CaO و BeO و Mg) ومن هنا جاءت تسميتها بالقلوية. أما تسميتها بالترابية فلأن عنصري المغنيزيوم والكالسيوم يأتيان على الترتيب في المرتبة السادسة والخامسة بوفرتهما في القشرة الأرضية.

الكالسيوم معروف بشكل خاص ، لأنه أحد أهم العناصر في العظام والأسنان ويوجد في الترسبات الضخمة للحجر الجيري.

كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المكوّن الرئيس للحجر الجيري والمرجان والقواقع (الصدفيات) والرخام (المرمر) والطباشير (الحوّار) الشكل-5.

الشكل-5- أشكال مختلفة لكربونات الكالسيوم : الكالسيت البلوري و صَدفة و حجر جيري.



يُعتبر الراديوم- Ra أثقل العناصر القلوية الترابية ، وهو عنصر مشع يُستعمل في المعالجة الإشعاعية لبعض السرطانات.

يلي المجموعة **2A** السلاسل المدعوة بالعناصر الانتقالية وتملأ الأدوار الرابع والخامس والسادس في وسط الجدول الدوري. وتكون جميع هذه العناصر الانتقالية معادن. فبعضها مثل الحديد- Fe ذو وفرة عالية في الطبيعة وهو مهم من الناحية التجارية والصناعية ، وبعضها الآخر مثل الفضة- Ag والذهب- Au والبلاتين- Pt يكون بوفرة أقل بكثير ، وكذلك بفعالية أقل.

يوجد أسفل الجدول سطران الأول منهما لعناصر **اللانتانيدات** -Lanthanides (سلسلة العناصر التي تلي عنصر اللانتانيوم-**La**) والثاني هو لعناصر **الأكتينات** -Actinides (وهي سلسلة العناصر التي تلي الأكتينيوم- **Ac**). وهاتان المجموعتان أقل وفرة بكثير وأقل أهمية تجارية رغم أن المركبات اللانتانيدية تستخدم في أنابيب تلوين صور التلفاز وغيرها.

يكوّن اليورانيوم- U الوقود لمحطات الطاقة الذرية. ويستخدم الأمريسيوم- Am في كاشفات الدخان لدى إنذارات الحريق.

لا تملك المجموعة **3A** اسماً خاصاً ، وهي تحوي على شبه المعدن البور– B وأربعة معادن. ويعتبر الألمنيوم– Al المعدن الأكثر وفرة في قشرة الأرض (w 8.3%) ولا يتجاوزه في الوفرة سوى الأوكسجين (w 45.5%) والسيليكون (w 25.7%). وتوجد هذه العناصر الثلاثة في الصلصال وفلزات شائعة أخرى. ويوجد البور في فلز البوراكس الذي يمثل أحد المكونات الرئيسة لمساحيق التنظيف.

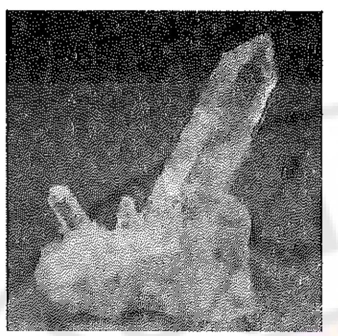
الغاليوم– Ga والإنديوم– In والثاليوم– Tl معادن أقل معرفة ، لأنها تملك استخدامات أقل أهمية. تشكّل جميع عناصر المجموعة 3A مركبات أوكسجينية ذات صيغة عامة M_2O_3 ، (Al_2O_3).

تحتوي المجموعة **4A** على عنصرين لا معدنيين هما : الكربون– C والسيليكون– Si ؛ وشبه معدن هو الجرمانيوم– Ge ؛ ومعدنين هما القصدير– Sn والرصاص– Pb. وبسبب التحوّل في السلوك من لا معدن إلى معدن ، فإنه يوجد اختلاف كبير في خواص العناصر من أعلى المجموعة إلى أسفلها ؛ وتشكّل إجمالاً مركبات أوكسيجينية ذات صيغة عامة– MO_2.

يعتبر الكربون حجر الأساس لتنوع مهول من المركبات الكيميائية التي تدخل في تركيب الكثير من الجوامد والأحياء. فهو على الأرض بشكل كربونات مثل الحجر الجيري وغيره (كما رأينا آنفاً) وبشكل فحم وكذلك فإنه يوجد في البترول والغاز الطبيعي.

يُعدّ السيليكون الأساس للكثير من الفلزات الطبيعية مثل الكوارتز والأحجار الكريمة كالجمسيت.

الشكل–6– على اليسار الكوارتز وهو عبارة عن أكسيد السيليكون SiO_2 وبإضافة أثر من الحديد يتحوّل الكوارتز إلى الجمسيت ذي اللون البنفسجي.

عُرِف القصدير والرصاص من قرون بعيدة ، وبسبب انصهارهما السهل ينقيان من فلزاتهما ويصنع البرونز من خليطة القصدير مع النحاس ، والذي كان قد استخدم لقرون في الأواني والأسلحة. ولقد استخدم الرصاص كأنابيب مياه وفي صناعة الدهان بالرغم من أنه عنصر سام نوعاً ما !

إن إحدى النظريات لسقوط الإمبراطورية الرومانية تقول إن الرومان عانوا من التسمم بالرصاص من أنابيب الرصاص التي استخدموها لتوصيل مياهم. وفي الحقيقة فإن كلمة Plumbing تأتي من الكلمة اللاتينية للرصاص **Plumbum** وهو الاسم الذي هو أيضاً أصل الرمز Pb.

النتروجين هو العنصر الأول في المجموعة 5A (يؤلف حوالي ثلاثة أرباع الغلاف الجوي للأرض). النتروجين ضروري للحياة ، وهكذا فإن طرق تثبيت النتروجين الجوي (مشكلاً مركبات له) مرغوب منذ قرون. وتنجز الطبيعة هذا بسهولة في النباتات ، ولكن شروطاً مختلفة (درجات حرارة عالية وضغوط مرتفعة) يجب أن تستخدم في المخبر لتتسبب بتفاعله مع العناصر الأخرى.

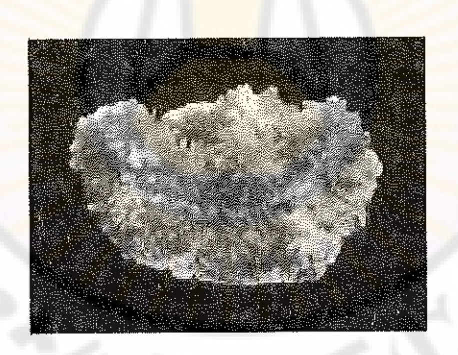
الفوسفور هو أيضاً ضروري للحياة كمكوّن مهم في العظام والأسنان. ويتوهج الفوسفور في الظلام ، وهكذا فإن اسمه من الإغريقية ضوء الاحتراق.

البزموت هو العنصر الأثقل وغير مشع ، فجميع العناصر ذات الأعداد الذرية من العدد الذري للبزموت (83) تصدر إشعاعات α وβ وγ.

وكما في المجموعة **4A** فإن العناصر الواقعة في أعلى هذه المجموعة **5A** هي لامعادن. ولكن معدن البزموت– Bi يكون في أسفل المجموعة.

رغم أن جميع عناصر هذه المجموعة تشكّل مركبات تحوي الأوكسجين أو الكبريت بصيغة عامة M_2O_3 أو M_2S_3. بالإضافة إلى فلز الأويمنيت AS_2S_3 ذي اللون الأصفر البراق ، هناك الفلز الأسود المدعو ستبنايت– Stibnite ، ذي الصيغة – Sb_2S_3 ، والذي استخدم كمادة تجميل لنساء المجتمعات القديمة.

الشكل–7– فلز الأويمنيت.



تبدأ المجموعة **6A** بالأوكسجين الذي يكوّن حوالي 20%W من قشرة جو الأرض ويتحد بسهولة ويسر مع معظم العناصر الأخرى. إن معظم الطاقة التي تمد الحياة على سطح الأرض مستمدة من التفاعلات التي يتحد فيها الأوكسجين مع المواد الأخرى.

عُرِف الكبريت بالشكل العنصري منذ العصور القديمة كحجر أصفر أو حجر الاحتراق. الكبريت S والسيلينيوم Se والتيلوريوم Te يشير جميعها إلى شالكوجينيس Chalcogens (من الإغريقية – Khalos مركبات النحاس) ، لأن فلزات النحاس تحتوي عليهم : (S ، Se ، Te).

تكون مركبات هذه العناصر كريهة الرائحة وسامة رغم من أن الكبريت– S والسلينيوم– Se هما مكونات أساسية في الغذاء البشري. لقد عُزِل البولونيوم في عام 1898 من قبل الزوجين ماري وبيير كوري ، اللذين فصلاه من أطنان لفلزٍ يحتوي على اليورانيوم وسمياه على شرف بلد مدام كوري. والصيغة العامة للمركبات الأوكسجينية لهذه العناصر MO_2 ، MO_3.

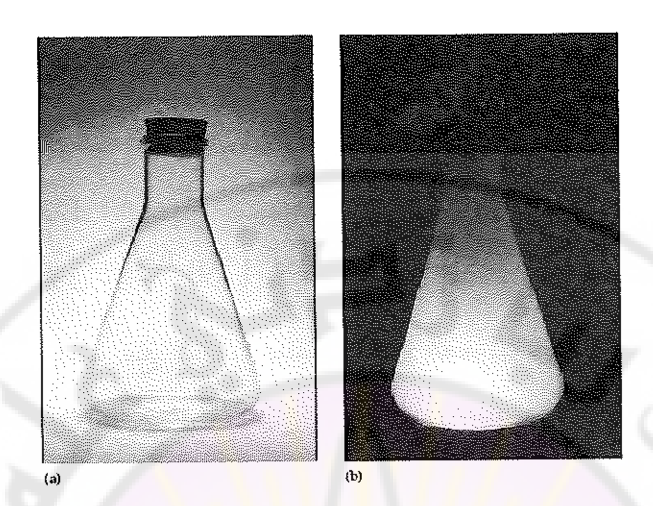
هناك مجموعتان في أقصى يمين الجدول الدوري تتألفان كلية من اللامعادن. وضمن كل منهما مجموعة من العناصر تكون متشابهة إلى حدٍ ما ، ولكنها تختلف بالكامل عن عناصر المجموعة الأخرى.

عناصر المجموعة **7A** وهي الفلور– F والكلور– Cl والبروم– Br واليود– I تتحد بعنف مع المعادن القلوية لتشكل الأملاح ، ملح الطعام NaCl مثلاً. وتسمى هذه المجموعة **7A** بالهالوجينات ، وتأتي كلمة هالوجين من الكلمة الإغريقية Hals التي تعني الملح وكلمة Genes التي تعني تشكّل.

وتتفاعل الهالوجينات مع الكثير من المعادن الأخرى لتشكل الأملاح ، وهي أيضاً تتحد بمعظم اللامعادن وتعتبر الهالوجينات من العناصر الأكثر فعالية.

على العكس من ذلك ، فإن عناصر المجموعة **8A** ، وهي الهليوم–He والنيون–Ne والأرغون–Ar والكريبتون–Kr والكزينون–Xe والرادون–Rn (والتي تدعى بالمجموعة النبيلة) هي العناصر الأقل فاعلية ، وجميعها غازات ذات وفرة ضئيلة على الأرض. ولذلك فهي لم تكتشف حتى نهاية القرن 19.

الشكل-8 مثل جميع المعادن القلوية يتفاعل الصوديوم مع الهالوجينات بشدة.



a- الحوجلة الحاوية على غاز أصفر هو Cl_2.

b- تفاعلت الصوديوم في الحوجلة مع الكلور معطية ملح الطعام وناشرة طاقة ضوء وحرارة.

فالهليوم وهو العنصر الثاني الأكثر وفرة في الكون بعد الهدروجين ، اكتشف في الشمس عام 1868 لدى تحليل الطيف الشمسي. ولم يكتشف على الأرض حتى عام 1895. ويأتي اسم عنصر الهليوم من الكلمة الإغريقية الشمس Helios. وفي عام 1962 عندما كانت تجري عملية تحضير لأحد مركبات الكزينون ، فقد استنتج أنه لا يمكن لأي من عناصر المجموعة 8A أن يتحد مع غيره لتشكيل مركبات. وهذا ما قاد لتسمية هذه المجموعة بالغازات الخاملة. وهذا المصطلح يعني الإشارة إلى انعدامٍ في فعاليتها.

وبسبب خفّة ذراتها النسبي ، فالهليوم يُستخدم في الحِرف الهوائية (المناطيد) ويُستخدم كلٌ من النيون والآرغون في صناعة لوحات الإعلانات ؛ أما الرادون العنصر المشع فيتسبب بمشاكل تلوّث الهواء ، عندما يتسرّب خارج الأرض.

7- دورية بعض الخصائص الكيميائية

7. Periodicity of some Chemical Features

تمتلك العناصر في أية مجموعةٍ خواصاً متفاوتة ولكنها غير متشابهة وتختلف بعض خواص العناصر في المجموعة بالتدريج وبانتظام ، على سبيل المثال ، فإن نقاط الانصهار لمجموعة العناصر A1 من الليثيوم Li وحتى السيزيوم Cs تكون : ^{0}C (28, 39, 64, 98, 179) على التوالي.

يتفاعل الليثيوم ببطء مع الماء ، بينما يتفاعل الصوديوم معه بشكل أسرع ، ويكون تفاعل البوتاسيوم هو الأسرع. ومن أجل العناصر في أسفل المجموعة A1 ، فبمجرد تعرضها إلى رطوبة الهواء فإنها تنتج تفاعلاً عنيفاً أو حتى أنه يكون منفجراً.

تكون جميع عناصر المجموعة A1 طرية وبيضاء فضية ومعدنية صلبة ماعدا السيزيوم Cs الذي يمكن أن يكون سائلاً في يوم حار. وتختلف الخواص الأخرى بدرجات متفاوتة ولكن ليس منتظماً. فعلى سبيل المثال ، تكون كثافات العناصر الصلبة من الليثيوم Li وحتى السيزيوم Cs على التوالي :

.(1.87, 1.53, 0.86, 0.97, 0.35) g/cm^3

وكما يتضح ، فإن كلاً من Li و K و Na يملك كثافة أقل من كثافة الماء (1 g/cm^3) ، والحاصل أنها تطفو على الماء وتتفاعل معه بعنف.

تكون بعض الخواص متشابهة من أجل كل عضو في المجموعة ، فعلى سبيل المثال إن العناصر في هذه المجموعة تتفاعل بشكل عام مع عناصر أخرى لتشكل مركبات متشابهة. وهذا هو الاستدلال الأكثر فائدة وأهمية ، وما يمكن أن يُعمل به في الجدول الدوري.

وبأخذ المعادن القلوية مثالاً فإننا نجد أنها جميعاً يمكنها أن تتحد بالهالوجينات لتعطي مركبات ذات صيغة عامة MX ، وهذا يعني أن ذرة واحدة من المعدن (M) تتحد مع ذرة واحدة من الهالوجين (X) ، ومثال ذلك NaCl و KI.

وبإلقاء نظرة على الجدول الدوري تعطينا المقدرة على كتابة صيغاً من أجل مركبات السيزيوم والروبيديوم ، إن العناصر الأقل معرفة بالنسبة لنا من أعضاء الأخرى للمجموعة. ولذلك نستطيع أن يكون لدينا الثقة بأن الكلوريدات والبروميدات للسيزيوم والروبيديوم يجب أن تملك الصيغ : CsCl ، CsBr ، RbCl ، RbBr على التوالي.

والسؤال الذي يطرح نفسه هو :

لماذا تملك العناصر في ذات المجموعة من الجدول الدوري نفس السلوك الكيميائي ؟ ولماذا تأخذ المعادن واللامعادن خواصاً مختلفة ؟

والجواب هو أن جميع العناصر في أي مجموعة تملك ذرات ذات بنية إلكترونية متشابهة (وهذا صحيح خصوصاً من أجل عناصر المجموعة الرئيسة والغازات النبيلة).

وفي الحقيقة فإن المشهد الكيميائي للمادة يكون متعلقاً بشكل أولي بالسؤال : ماذا يحدث للالكترونات في الذرات أثناء التفاعل الكيميائي؟

فالتفاعل الكيميائي ، كما أصبح معلوماً ، هو انتقال أو مشاركة إلكترون أو أكثر لذرة مع ذرة أخرى أو أكثر.

8- الخواص الذرية والتوجهات الدورية

8. Atomic Properties & Periodic Trends

يُقسّم الجدول الدوري للعناصر الكيميائية إلى عناصر معدنية ولا

معدنية بالإضافة إلى أشباه المعادن التي تشاطر في خواصها كلاً من المعادن واللامعادن. ويقع ضمن هذه الأصناف الواسعة عناصر المجموعات– Groups التي يحوي كلّ منها كيمياء مميزة ؛ على سبيل المثال ، هناك مجموعة العناصر القلوية 1A ومجموعة العناصر القلوية الترابية 2A. وفي كلتيهما تتفاعل المعادن مع الماء لإعطاء غاز H_2 وهيدروكسيد المعدن :

المجموعة 1A : $Na_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow NaOH_{(aq)} + ½ H_{2(g)}$

المجموعة 2A : $Ca_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightarrow Ca(OH)_{2(aq)} + H_{2(g)}$

وباستثناء $Be(OH)_2$ ، فإن هيدروكسيدات معادن المجموعتين 2A و 1A تنحلّ في الماء لتعطي أسساً أو محاليل قلوية ؛ وهذا ما يميز هذه العناصر ، حيث أصل تسمية هاتين المجموعتين. وتعود الفعالية الكيميائية لعناصر المجموعتين 2A ، 1A إلى أن معادنهما تفقد إلكتروناً أو إلكترونين لتشكلّ كاتيونات –Cations M^{1+} (المجموعة 1A) أو M^{2+} (المجموعة 2A).

والهدف هنا إظهار كيفية ارتباط التوزع الإلكتروني في الذرة ببعض الخواص الفيزيائية للعناصر؛ ولماذا تتغير تلك الخواص بأسلوب متوقع بشكلٍ منطقي لدى الانتقال من يسار الأدوار إلى يمينها ومن أعلى الفصائل إلى أسفلها. وبذلك نستطيع التنبؤ بخواص كيميائية وفيزيائية جديدة للعناصر ومركباتها.

8-1- الشحنة النووية الفعّالة Z* 8.1. Effective Nuclear Charge

يمكن للترتيب الذي تخصص فيه الإلكترونات إلى الطبقات الفرعية في الذرة ، والكثير من الخواص الذرية أن يبرر من خلال مفهوم الشحنة النووية الفعّالة Z*. والشحنة النووية الفعّالة مهمة لأنها يمكن أن تستخدم لتعليل التوزع الإلكتروني ، من أجل ملاحظة خواص الذرات والأيونات.

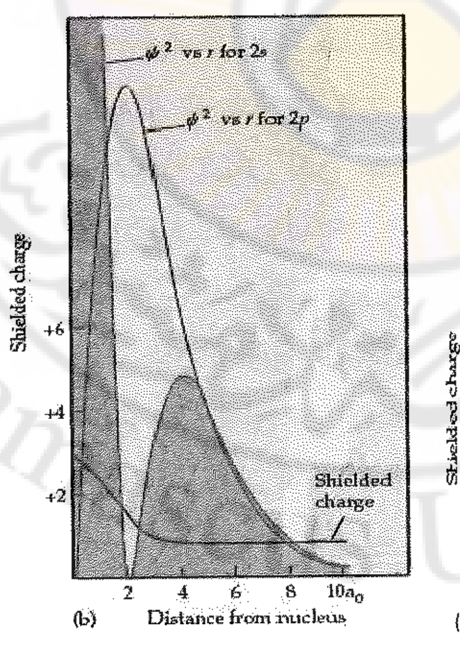
وتُعتبر الشحنة النووية الممارسة من قبل إلكترون محدد في ذرة متعددة الإلكترونات لدى وجود إلكترونات أخرى.

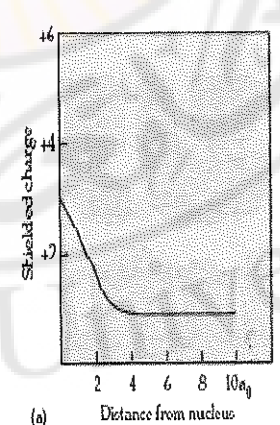
ففي ذرة الهيدروجين ذات الإلكترون الوحيد تملك الطبقات الفرعية 2s و 2p نفس الطاقة. ولكن من أجل ذرة بثلاثة إلكترونات ، مثل الهليوم ، فإن وجود الإلكترونات 1s تسبب بوقوع الطبقة الفرعية 2s أخفض في الطاقة من الطبقة الفرعية 2p. لكن لماذا يجب أن يكون هذا صحيحاً ؟

الإجابة على ذلك جزئياً بالرجوع إلى الشكلين-8 و9.

لاحظ في الشكل- 9(b) والشكل- 10 أن المنطقة التي يتواجد فيها الإلكترون 2s بشكل أكثر تقع داخل منطقة الاحتمال للإلكترون 2p. وتخترق هذه المدارات بالكامل وبشكل مباشر المنطقة المشغولة بالإلكترونات 1s ويكون اختراق 2s الحاصل أكبر من اختراق 2p.

الشكل-9- الشحنة النووية المحجوبة والفعالة.





أ- الشحنة النووية المحجوبة هي الشحنة الموجبة التي يحس بها إلكترون على مسافة من النواة. وتوضح الشحنة الموجبة من أجل الإلكترون الثالث في ذرة الليثيوم.
ب- يملك الإلكترون في الطبقة الفرعية 2s احتمالية أعلى من الإلكترون الكائن في منطقة لشحنة عالية محجوبة من إلكترون في الطبقة الفرعية 2p.

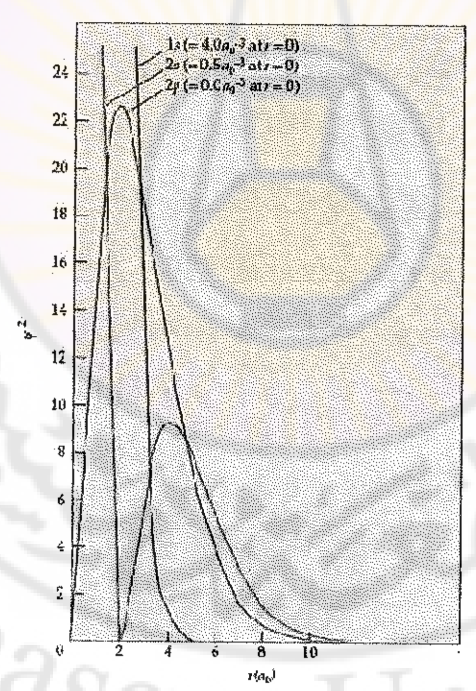
وهذا يعني أن إلكترون الطبقة الفرعية 2s يملك احتمالاً أعلى كثيراً للتواجد قريباً جداً من النواة من الإلكترون في الطبقة الفرعية 2p. ويشغل الإلكترون الثالث في الليثيوم الطبقة الفرعية 2s بشكل أفضل من الطبقة الفرعية 2p ، لأن فرق الاحتمالية 2p – 2s قرب النواة يقود إلى طاقة أخفض من أجل الإلكترون 2s من طاقة الإلكترون 2p يملك الليثيوم ذي النواة التي تحوي ثلاثة بروتونات ، إلكترونين في الطبقة الفرعية 1s ؛ وعندما يكون الإلكترون الثالث عند النواة تقريباً (بغض النظر عن نوع طبقته الفرعية) فإن الشكل-9(a) يبيّن أن هذا الإلكترون يمارس شحنة 3+. ولكن تنخفض الشحنة الموجبة الممارسة بهذا الإلكترون الثالث بسرعة . فلدى الابتعاد عن النواة تبلغ الشحنة أخيراً 1+. والسبب في هذا الانخفاض هو أن الشحنات السالبة للإلكترونين في الطبقة الفرعية 1s تقي أو تستر من تأثير الشحنة النووية الموجبة. ويصبح التأثير الساتر أكبر عندما يتحرك الإلكترون الثالث خارج المنطقة المشغولة بالإلكترونات 1s.

تدعى الشحنة المحسوسة من قبل أي إلكترون لدى أي مسافة عن النواة بالشحنة النووية المحجوبة. ويبيّن الشكل-(b)9 أن الإلكترون في الطبقة الفرعية 2s يملك احتمالية أعلى من الإلكترون في الطبقة الفرعية 2p الكائن داخل حيز الفضاء ، حيث تكون الشحنة النووية المحجوبة أكبر وبحدود 2+.
وهكذا ، فإن إلكتروناً في الطبقة الفرعية 2s يمارس شحنة نووية محجوبة أعلى من الإلكترون في الطبقة الفرعية 2p.

تدعى الشحنة المحجوبة الوسطية المحسوسة من قبل الإلكترون بالشحنة النووية الفعّالة Z^*. فمن أجل الليثيوم ، يمارس الإلكترون 2s شحنة نووية فعّالة Z^* أكبر مما يمارسه الإلكترون 2p وهذا يعني أن الإلكترون 2s ينجذب إلى النواة بشكل أقوى من الإلكترون 2p ؛ وبذلك فإن ذرة الليثيوم تأخذ توزعاً إلكترونياً من خلال زوج من الإلكترونات في الطبقة الفرعية 1s وإلكترون مفرد في 2s.

لاحظ أن موجة الإلكترون 1s لا يملك عقدة ، ولكن موجة الإلكترون 2p تملك عقدة عند النواة. ولاحظ أيضاً أن احتمالية 1s تكون كبيرة جداً على قرب شديد من النواة ، بحيث يمتد المنحني بشكل جيد خلف قمة الشكل.

الشكل-10- منحني كثافة الاحتمالية الدقيقة من أجل المدارات الإلكترونية 1s و 2s و 2p.



يمثل المحور الأفقي البعد عن النواة بالواحدة الذرية a_0 ، حيث : $a_0 = 0.0529$ nm.

أما واحدات المحور العمودي التي تعطي الاحتمالية أو الكثافة الإلكترونية: $10^{-3} / a_0^3$.

8-2- الحجم الذري 8.2. Atomic Size

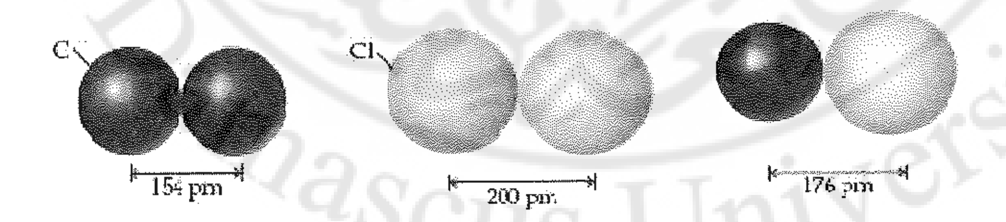
ليست الذرات ككرات البيلياردو في مسار حركتها ؛ فالمدار الإلكتروني في الذرات لا يملك حداً واضحاً يسير عليه الإلكترون ولا يتيه بعده.

والسؤال الذي يطرح نفسه هو :

كيف يمكننا إذن أن نعرف حجم أو نصف قطر الذرة ؟

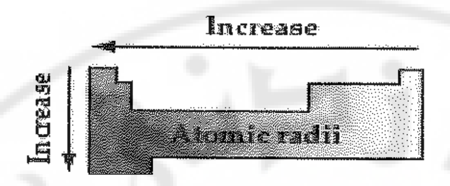
من أجل الذرات التي تشكل جزيئات ثنائية الذرة مثل Cl_2 ، يمكن أن يُعرّف نصف القطر الذري تجريبياً بتقسيم المسافة بين مركزي الذرتين على اثنين. ففي جزئ Cl_2 تكون المسافة من مركز إحدى الذرتين إلى الذرة الأخرى 200 pm ، وهذا يعني أن نصف قطر ذرة الكلور هو 100 pm. وبشكل مشابه تكون المسافة C–C في الألماس 154 pm ، وبالتالي يكون نصف قطر ذرة الكربون هو 77 pm. ولاختبار هاتين القيمتين يمكننا أن نضيفهما إلى بعضهما لتقدير المسافة بين ذرة C وذرة Cl في CCl_4.

إن القيمة المتوقعة 177 pm للمسافة C–Cl تتوافق جيداً والقيمة المقاسة تجريبياً للمسافة C–Cl وهي 176 pm. ومن ثمّ يمكن تعميم هذه الطريقة لإيجاد أنصاف ذرية أخرى. وهذا ما يبيّنه الرسم التوضيحي الآتي من خلال مجسمات كرات بأبعادها الفراغية :



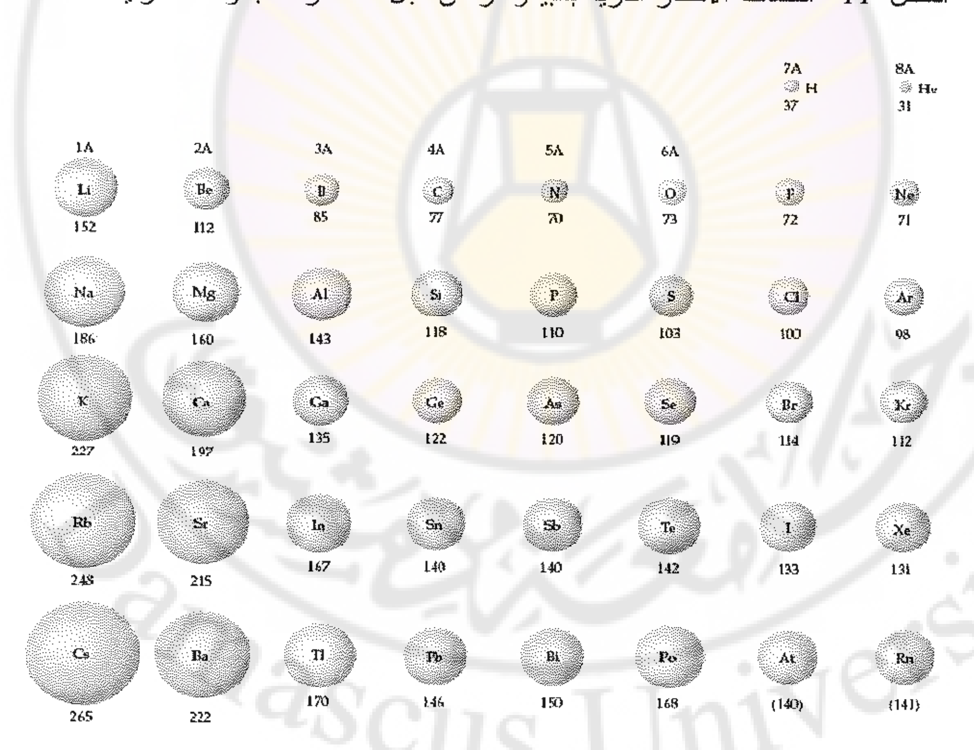
فعلى سبيل المثال إن أنصاف أقطار كلّ من S, C, O يمكن أن تحدد بقياس

المسافات O–H و C–Cl و H–S في H_2O و CCl_4 و H_2S وطرح أنصاف أقطار H و Cl الموجودة من H_2 و Cl_2. ويبيّن المخطط الآتي كيفية التوجه بازدياد الأنصاف الذرية في الجدول الدوري للعناصر الكيميائية سواء كان أفقياً أم شاقولياً :



وباستخدام هذه التقنية وغيرها من التقنيات تُجمّع مجموعة لا بأس بها من أنصاف الأقطار الذرية لمجموعات العناصر الرئيسة ، انظر الشكل-11.

الشكل-11- أنصاف الأقطار الذرية بالبيكومتر من أجل عناصر المجموعات الرئيسة.



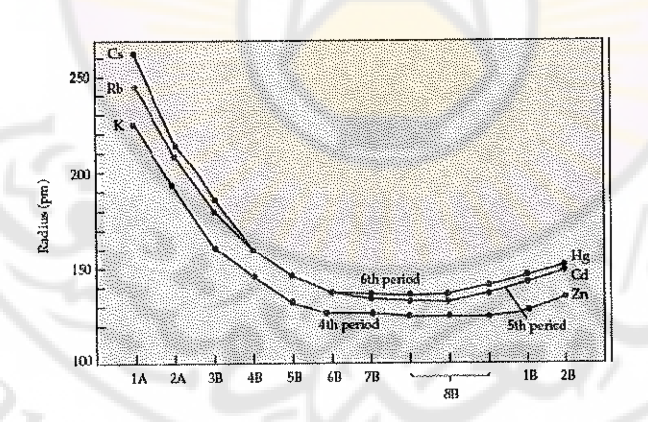
يلاحظ من الشكل-11 أن أنصاف الأقطار الذرية لعناصر المجموعات الرئيسة في الجدول الدوري تزداد بالانتقال من أعلى إلى أسفل المجموعة ، وتتناقص بالانتقال من يسار إلى يمين الدور الواحد.

ويمكن أن تُفسّر هذه التوجهات على النحو التالي :

1ً- لدى الانتقال من أعلى المجموعة إلى أسفلها في الجدول الدوري تخصص الإلكترونات للمدارات التي تكون أبعد فأبعد عن النواة ؛ ولذلك تتزايد أنصاف الأقطار الذرية.

2ً- من أجل دور معين ، يبقى عدد الكم الرئيس n لمدارات تكافؤية ذاته. أي أن نصف قطر المدارات الذي تخصص إليها الإلكترونات يتوقع أن يبقى ثابتاً تقريباً. ولكن عندما يتزايد العدد الذري Z فإنه من المنطقي أن تتزايد أيضاً الشحنة النووية الفعالة *Z. وبالنتيجة فإن التجاذب بين النواة والإلكترون يزداد ويكون هذا التجاذب نوعاً ما أقوى من التنافر المتزايد بين الإلكترونات ومن ثمّ يتناقص نصف القطر الذري.

الشكل-12- أنصاف الأقطار الذرية للمعادن الانتقالية (ومعادن الكتلة-s لنفس الأدوار).



لاحظ التزايد الكبير في نصف القطر الذري لدى المرور من أي ذرة غاز خامل إلى الذرة التالية من المجموعة 1A ، حيث الإلكترون الأكثر خارجياً

يُخصص إلى المستوى الطاقي التالي الأعلى. يُوضّح الشكل-12 تابعية أنصاف الأقطار الذرية لذرات المعادن الانتقالية.

إن المزيّة التي تلفت الانتباه هي أن حجوم ذرات المعادن الانتقالية تنخفض قليلاً عبر السلسلة ، وخاصة بدءاً من المجموعة 5B (V أو Nb أو Ta) لأنها جميعاً تحدد عبر نصف قطر المدار ns (6 أو 5 أو 4 = n) المشغول بإلكترون على الأقل. ويحدث تغير عدد الإلكترونات في المدارات d (n-1).

وعندما يزداد عدد في هذه المدارات d (n-1) فإنها تتنافر على نحوٍ متزايد من الإلكترونات ns (الاستعاضة الجزئية من أجل الشحنة النووية المتزايدة عبر الأدوار). ونتيجة لذلك فإن الإلكترونات ns تمارس فقط تجاذباً نووياً متزايداً قليلاً ، ويحصل هناك فقط انخفاض طفيف في أنصاف الأقطار ؛ رغم الارتفاع الصغير في المجموعتين 1B و 2B بسبب التزايد المستمر لتنافرات الإلكترون- إلكترون ، كما في الطبقة الفرعية d المملوءة. ويحدث فقط تناقص صغير في حجم المعادن الانتقالية (وفي أنصاف أقطار أيوناتها 2^+ مثلاً).

ويملك هذا السلوك تأثيراً مهماً في كيميائيتها ؛ فالعناصر الانتقالية تكون أكثر تشابهاً في خواصها من عناصر المجموعات الرئيسة. على سبيل المثال ، فإن أنصاف الأقطار المتشابهة للدورين الخامس والسادس للعناصر الانتقالية تقود إلى مسائل مهمة في انتعاش المعادن،الأمر الذي يؤثر في أسعارها.

تدعى المعادن : Pt , Pd , Ir , Rh , Os , Ru بمعادن مجموعة البلاتين ، لأنها توجد مع بعضها في الطبيعة. حيث تكون أنصاف أقطارها وكيميائيتها متشابهة ، ففلزاتها تكون متشابهة وتوجد في نفس المناطق الجيولوجية.

8.3. Ionization Energy — 8-3- طاقة التأين

قُدمت طاقة التأين ، وهي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من ذرة في الطور الغازي ، كأسلوب لدليل تجريبي يدعم بنية الطبقة للذرة.

$$\text{Atom}_{[\text{ground state(g)}]} \rightarrow \text{Atom}_{(g)}^{+} + e^{-} \quad ; \quad \Delta H = +\text{IE}$$

حيث : IE (Ionization Energy).

نذكر من مناقشة ذرة H أن عملية التأين تتطلب تحرّك إلكترون من طبقة رئيسة معطاة إلى موقع خاص في الذرة أي : $n = \infty$. وبذلك فإن طاقة التأين هي الطاقة اللازمة دوماً للتغلب على تجاذب الإلكترون مع الشحنة النووية.

وبالتوافق مع مفاهيم الترموديناميك فإن إشارة طاقة التأين تكون دوماً موجبة. ويمكن لكل ذرة (عدا H) أن تأخذ سلسلة من طاقات التأين ، لأنه لا يملك أكثر من إلكترون يمكن أن يقتلع.

على سبيل المثال ، فإن طاقات التأين الثلاث الأولى للمغنيزيوم هي :

$$Mg_{(g)} \rightarrow Mg_{(g)}^{+} + e^{-} \quad ; \quad IE(1) = 738 \text{ kJ/mol}$$

$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 \qquad 1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^1$

$$Mg_{(g)}^{+} \rightarrow Mg_{(g)}^{2+} + e^{-} \quad ; \quad IE(2) = 1451 \text{ kJ/mol}$$

$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^1 \qquad 1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^0$

$$Mg_{(g)}^{2+} \rightarrow Mg_{(g)}^{3+} + e^{-} \quad ; \quad IE(3) = 7733 \text{ kJ/mol}$$

$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^0 \qquad 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

لاحظ أن إزالة كل إلكترون لاحق يتطلب طاقة أكثر فأكثر وأن القفز من طاقة التأين الثانية [IE(2)] إلى طاقة التأين الثالثة [IE(3)] يكون كبيراً بشكلٍ ملحوظ.

إن نزع إلكترون من ذرة يزيد قوة التجاذب بين النواة المشحونة إيجاباً

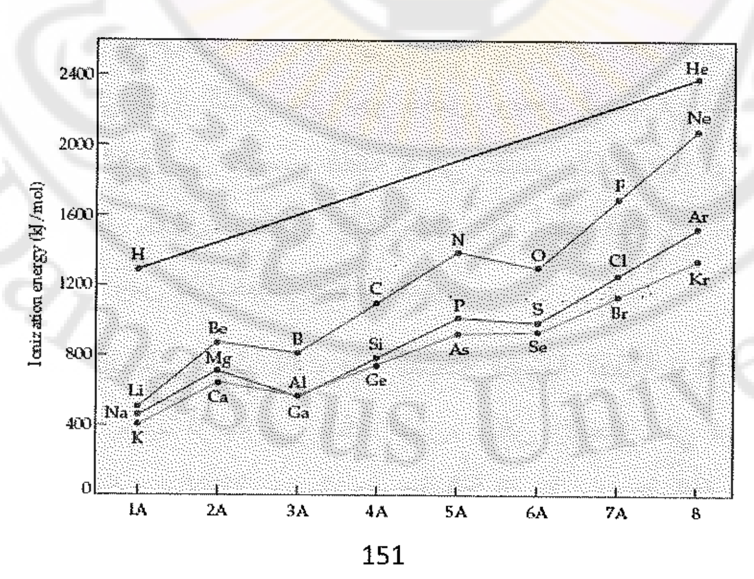
والإلكترونات المتبقية ، وبذلك تزداد طاقة التأين. وفي كل مرحلة تأيّن تملك الإلكترونات المتبقية للأيون الناتج طاقة سالبة أقل فأقل نتيجة لقوى التجاذب المتزايدة ؛ ويتطلب ذلك طاقة أكبر لنزع الإلكترونات الإضافية. ويصبح التزايد في الطاقة اللازمة كبيراً خاصة بنزع إلكترون من طبقة لـ n أخفض.

ففي سلسلة المغنيزيوم السابقة يملك الإلكترون الخارجي في المرحلة الثانية نفس n و ℓ كالذي نزع في المرحلة الأولى ومن ثمّ فإن طاقة التأين الثانية [IE(2)] تكون أكبر تماماً بسبب قوى التجاذب المتزايدة.

وفي المرحلة الثالثة يكون الإلكترون الخارجي هو الإلكترون 2p ذا n الأصغر من قيمة n للإلكترون المنزوع في المرحلة الثانية ؛ حيث غصنا في طبقة إلكترونية ذات طاقة أقل وعندئذ تتزايد طاقة التأين [IE(3)] بشكل كبير.

تزداد طاقات التأين على نحوٍ ملحوظ من أجل عناصر المجموعات الرئيسة (ذات الكتلة s و p) لدى الانتقال عبر من اليمين إلى اليسار ، وتتناقص بالهبوط من أعلى المجموعة إلى أسفلها ، انظر الشكلين-13 و 14.

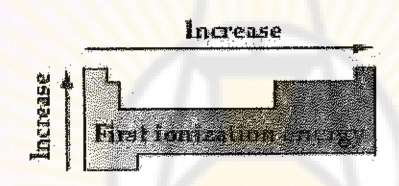
الشكل-13- طاقات التأين الأولى لعناصر المجموعات الرئيسة للأدوار الأربعة الأولى.



ويُعلل التوجّه عبر الدور الواحد بافتراض أن الشحنة النووية الفعالة *z تزداد بازدياد العدد الذري z.

الشكل-14- طاقات التأين الأولى لعناصر الجدول الدوري بواحدة (kJ/mol).

1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8,9,10)			1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)
H 1312																	He 2371
Li 520	Be 899											B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
Na 496	Mg 738											Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521
K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 652	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 757	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	Y 617	Zr 661	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 804	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
Cs 377	Ba 503	La 538	Hf 681	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 715	Bi 703	Po 812	At 890	Rn 1037



وهذا لا يعني أن نصف القطر الذري يتناقص فقط ، وإنما تزداد الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون. فالتوجه في قيم طاقات التأين عبر دور معين لا يكون متجانساً في الدور الثاني على نحوٍ خاص. ويعود السبب في ذلك إلى أن قيمة ℓ تتغير بالانتقال من عناصر الكتلة s إلى عناصر الكتلة p ؛ أي من Be إلى B على سبيل المثال. وتكون الإلكترونات 2p أعلى قليلاً في الطاقة من إلكترونات 2s ؛ ومن ثمّ تنخفض طاقات التأين.

بترك B والتحرّك إلى C ثم N ، فإن الشحنة النووية الفعّالة تزداد ؛ الأمر الذي يعني من جديد تزايداً في طاقة التأين. ولكن الانحدار في قيم طاقات التأين الأخفض يكون بالانتقال من المجموعة 5A إلى المجموعة 6A.

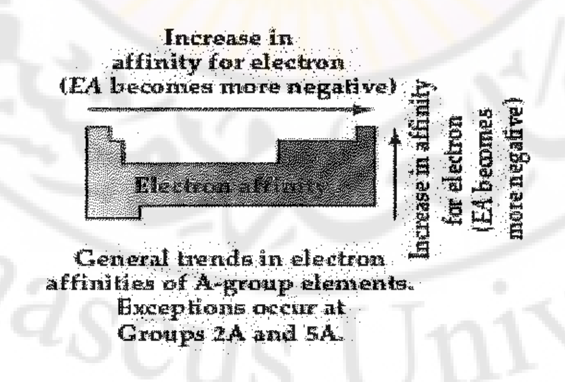
ولا يكون ملحوظاً بشكل خاص من أجل N و O ؛ حيث لا يحدث أي تغيّر في كلٍ من n أو ℓ .

ولكن يزداد التنافر إلكترون – إلكترون نتيجة للسبب الآتي :

تخصص الإلكترونات في المجموعات من 3A إلى 5A إلى مدارات نوع p المنفصلة (p_z, p_y, p_x) ولكن بدءاً من المجموعة 6A يخصص إلكترونان إلى ذات المدار p. وهكذا فإنه بدءاً من هذه المجموعة يشارك الإلكترون الرابع p بمدار مع إلكترون آخر ؛ وهكذا يمارس تنافراً أكبر من الذي قد يكون فيما لو كان خُصص إلى مدار له ذاته ، ومثال ذلك الأوكسجين. إن التنافر الأكبر الممارس من قبل الإلكترون الرابع 2p يجعله أسهل للنزع ، وهكذا فإن إعطاء كل إلكترون p باقي إلى مدار له ذاته.

8-4- الإلفة الإلكترونية 8.4. Electron Affinity

تملك بعض الذرات إلفة للإلكترونات (ميلاً للارتباط بالإلكترونات) ويمكنها أن تكسب إلكتروناً أو أكثر لتشكل أيوناً سالباً. ويتم قياس الإلفة الإلكترونية EA لذرة من خلال التغير الطارئ في الطاقة عندما تحصل ذرة في الطور الغازي على إلكترون ، انظر الجدول-1.



General trends in electron affinities of A-group elements. Exceptions occur at Groups 2A and 5A.

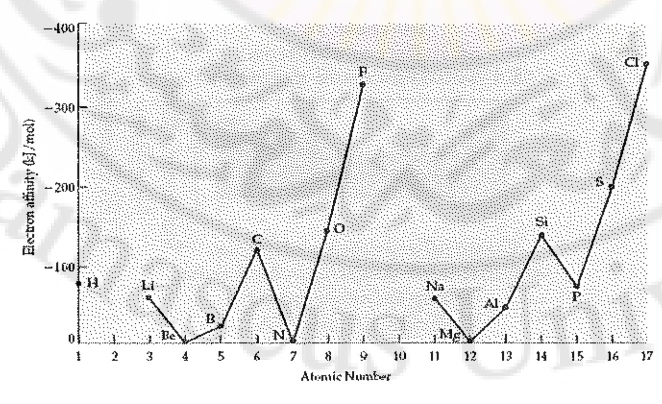
الجدول-1- قيم الإلفة الإلكترونية لبعض العناصر بواحدة (kJ/mol).

H -72.77						
Li -59.63	Be $0^{\dagger}$	B -26.70	C -121.85	N 0	O -140.98	F -328.0
Na -52.87	Mg 0	Al -42.6	Si -133.6	P -72.07	S -200.41	Cl -349.0
K -48.39	Ca 0	Ga -30.0	Ge -120.0	As -78.0	Se -194.97	Br -324.7
Rb -46.89	Sr 0	In -30.0	Sn -120.0	Sb -103.0	Te -190.16	I -295.2
Cs -45.51	Ba -0	Tl -20.0	Pb -35.1	Bi -91.3	Po -180.0	At -270.0

تبلغ الإلفة الإلكترونية للفلور ، على سبيل المثال ، 328- kJ/mol ؛ لأن الفلور يشكّل أنيوناً ثابتاً F^-. ومن ناحية أخرى ، فليس هناك أنيون ثابت للبيريليوم ، هذا يعني أن إلفته الإلكترونية تكون صفراً.

ترتبط التوجهات الدورية للإلفة الإلكترونية بشكل وثيق بتوجهات طاقة التأين. فالعنصر ذو طاقة التأين المرتفعة يملك عادة إلفة عالية للإلكترونات ، وهذا ما يوضحه الجدول-1. وهكذا تصبح قيم الكهرسلبية EA أكثر سلبية لدى المرور من يسار إلى يمين الدور الواحد ، انظر الجدول-1 والشكل-15.

الشكل-15- المنحني البياني للإلفة الإلكترونية (EA) مقابل العدد الذري (z) ؛ حيث يلاحظ أنه كلما كبرت إلفة الذرة للإلكترون كلما كانت قيمة الإلفة الإلكترونية أكثر سلبية



حيث تزداد الشحنة النووية الفعالة مما يؤدي إلى ازدياد التجاذب مع الإلكترون الإضافي ويجعله أكثر صعوبة في تأين الذرة. ونتيجة لذلك نجد أن اللامعادن تملك عموماً قيماً للإلفة الإلكترونية EA سالبة أكثر بكثير من المعادن.

وهذا يتوافق طبعاً وخبرتنا الكيميائية ، التي تنبئنا أن المعادن لا تشكل عموماً أيونات سالبة ، في حين أن العناصر الواقعة على الجانب الأيمن من الجدول الدوري غالباً ما تشكل هذه الأنيونات على سبيل المثال: $S^{2-}, O^{2-}, F^{-}, Cl^{-}$.

ويبيّن الشكل-15 أنه يوجد استثناءات للتوجه العام في قيم الإلفة الإلكترونية. فعلى سبيل المثال ، لا تملك ذرة البيريليوم إلفة نحو الإلكترونات ؛ لأن الإلكترون المضاف في الأيون Be^{-} يجب أن يخصص إلى طبقة فرعية 2p ذات طاقة أعلى من إلكترونات التكافؤ 2s.

وأيضاً لا تملك ذرات الآزوت إلفة إلكترونية ؛ حيث يجب أن يتشكل هنا زوج إلكتروني عندما تكسب ذرة الآزوت إلكتروناً. الأمر الذي يؤدي إلى حدوث تنافرات إلكترون – إلكترون في الأيون N^{-} جاعلاً إياه أقل استقرارٍ بكثير ؛ ولا يمكن للتزايد في الشحنة النووية الفعالة Z^{*} لدى الانتقال من الكربون إلى الآزوت أن يتغلب على تأثير تلك التنافرات إلكترون – إلكترون.

ولدى الهبوط في المجموعة الواحدة من الجدول الدوري تنخفض الإلفة الإلكترونية عموماً. لأن الإلكترونات تنضاف أبعد فأبعد عن النواة فيما يؤدي إلى تناقص التجاذب بين النواة وهذه الإلكترونات ويوضح الجدول-1 تلك الحال بالنسبة لكل من : I , Br أو Sb, As, P. ولكن إلفة ذرة الفلور للإلكترونات تكون أقل من إلفة الكلور (EA للفلور تكون أقل سلبية من EA للكلور) ؛ وتلاحظ نفس الظاهرة في المجموعات من 3A إلى 6A. ويُفسر هذا بوجود تنافرات إلكترون – إلكترون في F^{-} مما يجعل الأيون أقل استقراراً.

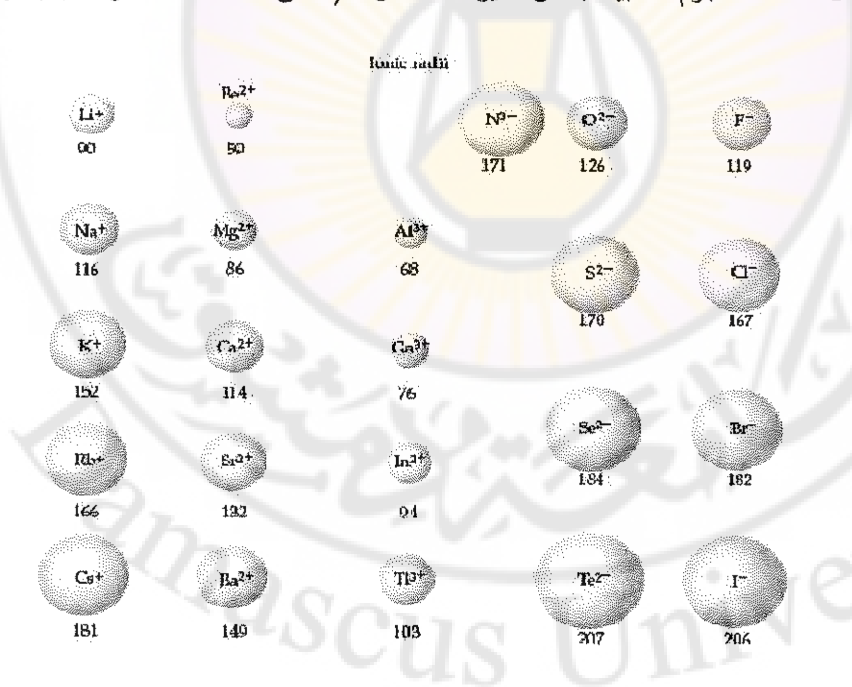
إن إضافة إلكترون إلى الإلكترونات السبعة الموجودة مسبقاً في الطبقة الرئيسة $n = 2$ لذرة الفلور يقود إلى تنافر ضخم بين الإلكترونات. يملك الكلور حجم ذري أكبر من الحجم الذري للفلور ، ومن ثمّ فإن إضافة إلكترون لا يؤدي إلى تنافرات إلكترون – إلكترون مهمة في أنيون الكلور Cl^-.

8-5- حجوم الأيونات 8.5. Ion Sizes

افترض أنك أخذت بعين الاعتبار الطاقات الداخلة في تشكيل الأيونات الموجبة والسالبة ولننظر الآن إلى التوجهات الدورية في حجومها.

يوضّح الشكل-16 أن التوجهات الدورية في حجوم الأيونات المعروفة هي ذاتها كتلك من أجل الذرات الطبيعية ؛ فالأيونات الموجبة أو السالبة لذات المجموعة تزيد من الحجم لدى المرور عبر المجموعة من أعلى إلى أسفل.

الشكل-16- الحجوم النسبية لبعض الأيونات المألوفة (تعطى أنصاف الأقطار بالبيكومتر).



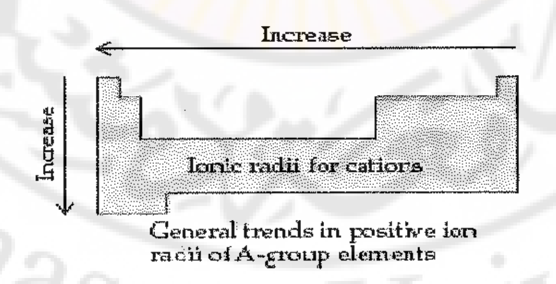
ولكن توقف لبرهة وقارن الشكل-16 مع الشكل-11 !

لدى نزع إلكترون من ذرة لتشكيل كاتيون يتقلص الحجم إلى حد كبير ؛ لأن نصف قطر الكاتيون يكون دوماً أصغر من نصف قطر الذرة التي اشتق منها.

على سبيل المثال ، فإن نصف قطر Li يكون 152 pm ؛ في حين أن نصف قطر Li^+ هو فقط 90 pm. وهذا مفهوم ومسوّغ ؛ لأنه عندما ينزع إلكترون فإن قوة التجاذب للبروتونات الثلاثة تمارس الآن على إلكترونين فقط ، والإلكترونان المتبقيان ينشدّان نحو النواة.

ويكون التناقص في حجم الأيون كبيراً خاصة عندما يملك الإلكترون الأخير المنزوع قيمة n أكبر (أو قيمة ℓ أصغر) من الإلكترون الخارجي الجديد. وهذا هو الحال في Li ، الذي من أجله يكون الإلكترون الخارجي (القديم) 2s والجديد هو 1s. ويصبح التقلص أعظمياً عندما يتم نزع إلكترونين أو أكثر ، كما في Al^{3+} ؛ حيث يكون الانكماش في حجم ذرة الألمينيوم أكثر من 50%.

الأيون	Na^+	Mg^{2+}	O^{2-}	F^-
نصف القطر الأيوني (pm)	116	86	126	119
عدد بروتونات النواة	11	12	8	9
عدد إلكترونات الذرة	10	10	10	10



General trends in positive ion radii of A-group elements

يمكن أن نرى بمقارنة الشكلين–16 و–11 أن الأنيونات تكون دوماً أكبر من الذرة التي تشتق منها. فذرة الفلور F مثلاً تملك 9 بروتونات و 9 إلكترونات.

وبتشكّل الأنيون فإن الشحنة النووية لا تزال 9^+ ، ولكن هناك الآن عشرة إلكترونات في الأنيون ، وهكذا فإن حجم أنيون F^- يكون أكبر بكثير من حجم ذرة F ؛ لأن تنافرات إلكترون–إلكترون المتزايدة تسبب انتفاخ الذرة وتورّمها.

يكون أيون الأكسيد O^{2-} متساوياً إلكترونياً – Isoelectronic مع F^- ، وهذا يعني أن كلاهما يملك نفس عدد الإلكترونات وهو (10). ومن المفيد مقارنة حجوم هذين الأيونين وأيونات متساويات إلكترونية أخرى خلال الجدول الدوري . خذ على سبيل المثال O^{2-} و F^- و Na^+ و Mg^{2+} ، حيث تملك جميع هذه الأيونات مجموع من عشرة إلكترونات ؛ ولكن أيون O^{2-} يملك فقط 8 بروتونات في نواته تجذب تلك الإلكترونات العشرة ؛ في حين أن F^- يملك 9 بروتونات و Na^+ ويملك 11 بروتوناً و Mg^{2+} بروتوناً.

عندما تزداد النسبة (بروتون/إلكترون) في سلسلة الأيونات المتساوية إلكترونياً فإن التوازن في تجاذب إلكترون – بروتون والتنافر إلكترون – إلكترون يتبدل باتجاه (مفضلاً) التجاذب ، ويتقلص الأنيون. ونرى في الشكل– 16 أن هذا يكون صحيحاً من أجل جميع سلاسل الأيونات المتساوية إلكترونياً.

تطبيق–1– : على التوجهات الدورية

قارن العناصر الثلاثة C و O و Si من حيث :

1– وضعها بالترتيب بحسب تزايد أنصاف أقطارها الذرية .

2– أي منها يملك أكبر طاقة تأين ؟ 3– أي منها يملك إلفة إلكترونية أكثر سلبية ؟

الحـــــل :

1– الحجم الذري :

ينخفض نصف القطر الذري لدى الانتقال من يسار الدور إلى يمينه ، لذلك يجب أن

يأخذ الأوكسجين نصف قطر أصغر من الكربون. ولكن نصف القطر الذري يزداد من أعلى المجموعة إلى أسفلها. ونظراً لأن الكربون والسيليكون يقعان في ذات المجموعة 4A ، فيجب أن يكون نصف قطر Si أكبر من نصف قطر C. ولذلك ترتب العناصر الثلاثة بحسب تزايد أنصاف أقطارها الذرية على النحو: O< C < Si

2ً– طاقة التأين (IE) :

تزداد طاقة التأين عموماً لدى الانتقال من يسار إلى يمين الدور ، وتتناقص لدى الهبوط من أعلى المجموعة إلى أسفلها. ويحدث الانخفاض الكبير في IE من الدور الثاني إلى الثالث. وهكذا فإن التوجه في طاقات التأين يجب أن تكون: Si < C < O

3ً– الإلفة الإلكترونية (EA) :

تصبح قيم الإلفة الإلكترونية عموماً أكثر سلبية لدى الانتقال من يسار إلى يمين الدور وتصبح أقل سلبية لدى الهبوط من أعلى المجموعة إلى أسفلها. ونتيجة لذلك فإن EA من أجل O يجب أن تكون أكثر سلبية من EA لـــ C. وهذا يعني أن الأوكسجين يملك إلفة إلكترونية (141.0 kJ/mol–) أكبر مما يملكه الكربون (121.9 kJ/mol–)

ومن اللافت للنظر أن EA من أجل السيليكون (133.6 kJ/mol–) تكون أكثر سلبية من EA للكربون (121.9 kJ/mol–). والسبب في ذلك هو تأثير تنافرات إلكترون – إلكترون فمثل هذه التنافرات تكون أكبر في C^- الصغير من Si^- الكبير.

تمرين–1– على التوجهات الدورية

قارن العناصر الثلاثة Al و C و Si ، من حيث :

1– وضعها بالترتيب بحسب تزايد أنصاف أقطارها الذرية.

2– صفها بحسب تزايد طاقات تأينها (اعمل ذلك من دون النظر إلى الجدول–1).

3– أي من Al أو Si يتوقع أن يملك أقل قيمة إلفة إلكترونية سلبية ؟

9- التفاعلات الكيميائية والخواص الدورية

9. Chemical Reaction & Periodic Properties

لماذا يكون الحديد Fe عامل إرجاع جيد Reducing Agent بينما يكون الكلور Cl عامل أكسدة Oxidizing Agent ؟

لقد حان الوقت للإجابة عن هكذا سؤال ، وتوضيح السلوك الكيميائي للعناصر.

تملك المعادن مثل الحديد طاقات تأين أخفض مما للهالوجينات ؛ وبالعكس فالهالوجينات مثل الكلور تملك إلفات إلكترونية أكبر بكثير من المعادن. ونتيجة لذلك أن يشكل الحديد كاتيوناً (أيوناً موجباً) ويشكل الكلور أنيوناً (أيوناً سالباً) ؛ ويتحد الاثنان ليشكلا مركباً أيونياً (شاردياً).

هدفنا الآن هو التحري أكثر عن تفاعلات المعادن والهالوجينات ومنتجاتهم من ناحية الخواص الذرية والتوجهات الدورية الموصوفة آنفاً. ويكون ذلك ، من نواحٍ كثيرة استمرار لمناقشة تشكل الأيونات والمركبات الأيونية.

9-1- طاقة تشكل الزوج الأيوني

9.1. Energy of Ion Pair Formation

تتفاعل المعادن القلوية مع الهالوجينات لتعطي هاليدات المعدن كما في تفاعل الحديد Fe مع الكلور Cl_2 ليعطي كلور الحديد $FeCl_3$ على النحو :

$$Fe + 3/2Cl_2 \rightarrow FeCl_3$$

تتشكل المركبات الأيونية من التفاعل البيني لأيون موجب مع أيون سالب.

وأحد أهم القياسات لتحديد قوة التجاذب بين أيونين مشحونين على نحوٍ متعاكس هو من خلال قياس أنتالبية تشكل الزوج الإلكتروني: كاتيون– أنيون (وكلّ منهما في الطور الغازي) ؛ أي قياس قيمة أنتالبية التشكل ΔH_f.

فكلما كانت قيمة أنتالبية التشكل ΔH_f أكثر سلبية كلما كانت طاقة التجاذب بين أيوني المركب (الأيوني) أكبر :

$$M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \rightarrow MX_{(g)} \quad ; \; Energy = \Delta H_f$$

$$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \rightarrow NaCl_{(g)} \quad ; \; \Delta H_f = -552 \text{ kJ/mol}$$

يمكن أن تحدد الطاقة المعبّرة عن ΔH_f بالمعادلة البسيطة (2.1) المشتقة من قانون كولون- Coulomb ، وهو القانون الذي يصف طاقة التجاذب بين أيونات الشحنة المتعاكسة على النحو :

$$\Delta H_f \sim - N_A \, . \, (n^+ \, . \, n^-) \, / \, d \qquad (1)$$

حيث n^+ الشحنات الموجبة على الكاتيون و n^- الشحنات السالبة على الأنيون.

على سبيل المثال ، يكون $n^+ = 2$ من أجل Mg^{2+} ، و $n^- = 3$ من أجل PO_4^{3-} في المركب الأيوني $Mg_3(PO_4)_2$ ؛ وتكون d المسافة بين مركزي الأيونين. وأخيراً نضرب بعدد أفوكادرو N_A لتحديد الطاقة لكل مول.

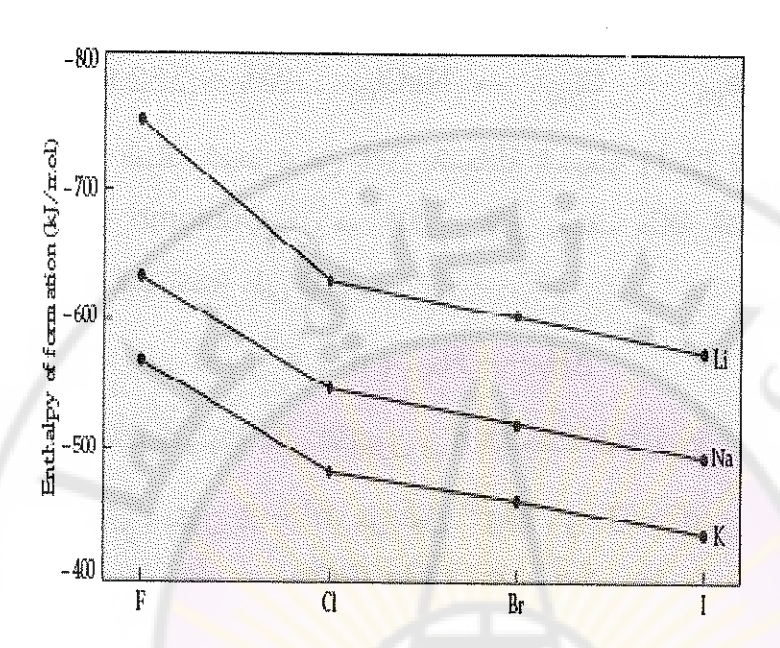
ويكمن الوجه المهم للمعادلة (1) في أن طاقة التجاذب بين الأيونات المتعاكسة يعتمد بشكل مباشر على :

- مقدار شحنات الأيون- فكلما كانت شحنات الأيون أكبر كلما كانت الطاقة أكبر. وهذا يعني أن الطاقة أجل للأيونين Mg^{2+} و O^{2-} تكون أكبر من طاقة الأيونين Na^+ و Cl^-.

- المسافة بين الأيونين- فعندما تصبح المسافة بين الأيونين أكبر تنخفض الطاقة. فالمسافة تتعلق بحجم الأيونات الداخلة ، وتتناقص الطاقة عندما يصبح حجم الأيون أكبر ونستطيع أن نرى تأثير حجم الأيون لدى النظر إلى التوجهات الدورية في التفاعلات البينية أيون- أيون كما هي معطاة من خلال

التمثيل البياني لـــ ΔH_f من أجل هاليدات المعادن القلوية ، انظر الشكل-17.

الشكل-17- أنتالبيات التشكل لهاليدات المعادن القلوية $MX_{(g)}$ المتشكلة في الطور الغازي.



على سبيل المثال ، تكون قيم ΔH_f من أجل الكلوريدات على الترتيب : LiCl < NaCl < KCl والسبب في ذلك هو أن حجوم أيونات المعادن القلوية تكون على الترتيب : $Li^+ < Na^+ < K^+$. فكلما كان الأيون الموجب أكبر كلما كانت قيمة ΔH_f أقل سلبية ، وهذا يتوافق مع تأثير ازدياد قيمة d في المعادلة (1). لاحظ أيضاً أنه عندما يزداد حجم أيون الهاليد ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) تصبح قيمة ΔH_f أقل سلبية.

الفصل الخامس : قوانين الاتحادات الكيميائية

Chapter-5 : Laws of Chemical Combinations

1- انحفاظ المادة وقانون لافوازية

1. Mass Conservation & Lavoisier`s Law

ينص قانون لافوازية على أن : المادة في الطبيعة لا تفنى ولا تخلق ، وإنما يتمّ تحوّلها من شكل إلى آخر.

مع نهاية القرن الثامن عشر أجرى أنتوني لافوازية – A. Lavoisier (1743-1794) سلسلة تجارب ، قام فيها بوزن المواد المتفاعلة بحرص قبل اجراء التفاعل الكيميائي ، ثم وزن المنتجات بعد إنجاز التفاعل. وقد وجد لافوازية عدم تغيرٍ في الكتلة. ولقد استنتج لافوازية ذات الشئ من أجل كلّ تفاعل إجراه ؛ ودعي بقانون انحفاظ المادة – Law of Conservation of Matter ؛ وقد تحقق آخرون من نتائجه وتمّ قبوله.

أجرى لافوازية تجاربه على الزئبق والأوكسجين ، حيث يعطي تفاعلهما أكسيد الزئبق على النحو :

$$Hg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow HgO$$

وقد وجد لافوازيه دوماً أن مجموع وزني الزئبق والأوكسجين المتفاعلين يساوي تماماً لوزن أكسيد الزئبق الناتج. وإذا كان هناك فرق ، فإن قيمته أقل من الخطأ المرتكب ؛ وهذا ما أثبتناه بتطبيق معادلة أينشتاين في الطاقة على تفاعل احتراق الكربون (الضياع في المادة من مرتبة g 10^{-10}).

2- النسب الثابتة وقانون بروست

2. Constant Ratio & Proust`s Law

ينص قانون بروست على أن : نسبة العناصر الداخلة في تكوين مركب ثابتة لا تتغير مهما اختلفت طرق تحضيرها.

توصل الكيميائي الفرنسي جوزيف بروست – Joseph Proust في القرن الثامن عشر إلى قانون النسب الثابتة نتيجة لتحليله الفلزات. وقد وجد بروست أن مركباً محدداً في حالته النقية يحتوي دوماً نفس العناصر وبالنسبة ذاتها من الكتل ؛ وهذا ما دعي بقانون التركيب الثابت – Law of Constant Composition أو قانون النسب المحددة– Law of definite Proportions.

هذا ما وجده بروست في حال المركبات المتشكلة من الكربون والأوكسجين ، التي تأخذ دوماً ثلثاً أكبر للأوكسجين منه للكربون.

وكمثال آخر ، فإنه في صيغة الماء ، التي هي H_2O :

لا يوجد مركب يتألف من 2 g (H_2) و 16 g (O_2) سوى الماء. وسواء كان الماء محضّراً بشكل مباشر من عنصريه ، أو ناتجاً عن التفاعلات الكيميائية المختلفة فإن نسبة الهيدروجين إلى الأوكسجين هي كنسبة 16/2 أو 8/1 . كما توضّح جميع التفاعلات المختلفة التالية :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(\ell)}$$

$$CH_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)}$$

$$CaO_{(s)} + 2HCl_{(\ell)} \rightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

$$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(\ell)} \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O_{(\ell)}$$

3- النسب المضاعفة وقانون دالتون

3.Doubled Ratio & Dalton`s Law

ينص قانون دالتون على أن : نسبة عنصر أول اللازمة للاتحاد مع عنصر ثان لإنتاج مركبات مختلفة من كليهما تكون نسباً مضاعفة.

فعلى سبيل المثال يُشكّل الأوكسجين والآزوت (النتروجين) خمسة أكاسيد مختلفة هي :

تحت أكسـيـد الآزوت : N_2O – $2x14g(N_2)$ تتحد مع $1x16g(O_2)$

أكسـيـد الآزوت : $2NO$ – $2x14g(N_2)$ تتحد مع $2x16g(O_2)$

ثلاثي أكسـيـد لآزوت : N_2O_3 – $2x14g(N_2)$ تتحد مع $3x16g(O_2)$

رباعي أكسـيـد الآزوت : $2NO_2$– $2x14g(N_2)$ تتحد مع $4x16g(O_2)$

خماسي أكسـيـد الآزوت : N_2O_5– $2x14g(N_2)$ تتحد مع $5x16g(O_2)$

وهكذا يلاحظ بأن نسب كميات الأوكسجين التي تتحد دوماً مع كتلة :

$2x14g(N_2)$ هي نسب مضاعفة فيما بينها.

4 – حجوم الغازات وقانون غاي لوساك

4. Volumes of Gases & Gay Lussac`s Law

ينص قانون غاي لوساك على أن :

حجوم الغازات الداخلة في تفاعل كيماوي (أو الناتجة عنه) هي نسب عادية وبسيطة فيما بينها.

فمثلاً – التفاعلات التالية :

$$1H_2 + 1Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

$$2H_2 + 1O_2 \rightarrow 2H_2O$$

$$3H_2 + 1N_2 \rightarrow 2NH_3$$

اتحد في التفاعل الأول حجمٌ واحدٌ من (H_2) مع حجمٍ واحدٍ من (Cl_2) لإعطاء حجمين من (HCl).

واتحد في التفاعل الثاني حجمان من (H_2) مع حجمٍ واحدٍ من (O_2) لإعطاء حجمين من (H_2O).

وفي التفاعل الثالث اتحد ثلاثة حجوم (H_2) مع حجمٍ واحدٍ من (N_2) لإعطاء حجمين من (NH_3)

5 – فرضية أفوكادرو 5. Avogadro`s Hypothesis

تنص فرضية أفوكادرو على أن :

حجوماً متساوية من غازات مختلفة متواجدة تحت نفس الشروط من الحرارة والضغط تحوي ذات العدد من الجزيئات.

وبالعكس ، فإن أعداداً متساوية من جزيئات غازات مختلفة متواجدة تحت نفس الشروط من الحرارة والضغط تشغل حجوماً متساوية.

وفي الحالة الخاصة ، عندما تكون الغازات تحت الشرطين النظاميين (درجة الحرارة 0^oC أو 273 K والضغط 1 atm أو 76 cm.Hg) فإن حجومها تتساوى ؛ ويكون حجم الجزيئة الغرامية ثابتاً ويساوي القيمة :

$$V_m = 22.4\ \ell$$

6- مفهوم المول وعدد أفوكادرو

6. Concept of Mole & Avogadro`s Number

تعطى كمية المادة في الفيزياء بالغرام أو مضاعفاته (الكغ أو الطن) ؛ بينما تعطى كمية المادة في الكيمياء بواحدة المول.

يُعرّف عدد أفوكادرو على أنه : عدد الذرات (أو الجزيئات أو الأيونات) الحقيقية الموجودة في ذرة (أو جزئ أو أيون) غرامية (مول) ، وتساوي قيمته إلى : $N_A = 6.023x10^{23}\ mol^{-1}$.

وبتعبير آخر فإن الذرة (أو الجزئ أو الأيون) الغرامية تحوي عدد أفوكادرو (N_A) من الذرات (أو الجزئيات أو الأيونات) الحقيقية.

وتعني كلمة مول – Mole الكومة أو الكدسة (heap أو pile). والمول هو الواحدة الأساسية لكمية المادة في الكيمياء فجملة الواحدات الدولية SI وواحدته المول – mol. ويُفهم المول على أنه كمية المادة التي تحوي عدداً كبيراً جداً من الجسيمات العنصرية (سواء كانت ذرات أم جزيئات أم أيونات) كعدد ذرات الكربون في مول واحد من نظير الكربون-12 (أو g 12 منه). فالمول الواحد يحتوي دوماً على ذات العدد من الجسيمات ، بغض النظر عن كنه المادة وطبيعتها.

والسؤال المهم هنا : كم هو عدد الجسيمات ؟

أثبتت التجارب الكثيرة على مرّ السنين أن هذا الرقم هو :

1 مول = $6,022136736 \times 10^{23}$ جسيماً

وتعرف هذه القيمة بشكل شائع بعدد أفوكادرو-N_A- Avogadro's Number

وذلك على شرف أميديو أفوكادرو العالم القانوني والفيزيائي الإيطالي وتخليداً لذكراه ، والذي تصوّر الفكرة الأساسية لمفهوم المول لأول مرة (ولكنه لم يحدد أبداً تلك القيمة).

ويمكن إيجاد علاقة بسيطة تربط عدد الجزيئات الغرامية (عدد المولات n) بعدد الجزيئات الحقيقية N من خلال عدد أفوكادرو N_A على النحو التالي :

$$N = n \cdot N_A \qquad (1)$$

ومن الجدير ذكره أن عدد أفوكادرو N_A قد عُدّل في الثمانينات من القرن الماضي من القيمة ذات الستة أعداد معنوية (ستة أعداد بعد الفاصلة):

$6.022045 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ إلى القيمة : $6.022136736 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

وللتسهيل نقبل في الحسابات التطبيقية القيمة 6×10^{23}.

وبأسلوب مشابه للعلاقة (1) يمكن إيجاد علاقة الحجم المولي للغاز V بحجم الغاز v على النحو التالي :

$$v = n \cdot V \qquad (2)$$

تطبيق-1- كم مولاً يعطي ($1\ m^3$) من غاز في الشرطين النظاميين ؟ وما هو عدد الجزيئات الحقيقية منه ؟

الحـــل :

بتطبيق العلاقة (2) بالشكل : $n = v / V$

$n = 1x103\ \ell / 22.4\ \ell.mol{-}1 = 44.643\ mol$

بتطبيق العلاقة (1) نجد عدد الجزيئات الحقيقية : $N = n. N_A$

$N = 44.643\ mol \times 6 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

$N = 267.86 \times 10^{23} \approx 2.68 \times 10^{25}$

7- الكتلة الذرية والأوزان المكافئة

7. Atomic Mass- Equivalents Weights

تملك ذرات عنصر البور نظيرين ، كتلتاهما المختلفتين هما : amu (11.0093و 10.012). وهذا يعني أن الكتلة الوسطية لذرات البور تقع بين تلك القيمتين 10 و 11. وتعتمد القيمة الفعلية على حصة كل نوعٍ من النظيرين.

يُعبّر عن التركيب النظيري لأي عنصر دائماً بالنسبة المئوية القائمة على الأعداد النسبية لذرات النظائر المختلفة المتوفرة ، أي :

الوفرة المئوية = عدد ذرات النظير المعني / العدد الكلي لذرات جميع نظائر العنصر (3)

ويمكن أن تحدد وفرات النظائر باستخدام مطياف الكتلة. وحالما تعرف الوفرات المئوية والكتل النظيرية لكل نظير للعنصر ، المعني فإنه يمكن حساب الكتلة الوسطية لذرات ذلك العنصر.

على سبيل المثال وفرتا نظيري البور: ^{11}B، ^{10}B هي 19.91% 80.09% على التوالي.

وهذا يعني أنه إذا أمكنك أن تحصي 10000 ذرة بور من عينة طبيعية فإن 1991 ذرة منها يمكن أن يأخذ الكتلة 10.0129 amu ؛ و 8009 ذرة منها تأخذ الكتلة 11.0093 amu .

تدعى الكتلة الوسطية للعينة الممثلة للذرات بواحدات الكتلة بالكتلة الذرية.

ومن أجل البور تكون الكتلة الذرية 10.81 amu كما هو موضّح بالحساب الآتي الذي يتمّ فيه ضرب كتلة كل نظير بوفرته المئوية على النحو :

الكتلة الذرية للبور =

$$(80.09/100)\times 11.0093+(19.91/100)\times 10.0129=10.81am$$

تمرين-1- احسب الوزن الذري (التقريبي) للكلور المتواجد في مركباته الموجودة في الطبيعة دوماً بنسبة ^{35}Cl – 75.8% و ^{37}Cl – 24.2%.

ولتعيين الوزن الذري لعنصر على نحوٍ دقيق ، لا بدّ من تحديد الوزن المكافئ لهذا العنصر. لقد حددت الكتلة الذرية لكل عنصر مستقر من خلال التجربة. وتعطى هذه الكتل الذرية في الجدول الدوري للعناصر الكيميائية ؛ حيث يحتوي كل مربع (حجرة) من الجدول الدوري بالإضافة إلى رمز العنصر ، على العدد الذري والكتلة الذرية لذلك العنصر.

ويُعرّف الوزن المكافئ لعنصر ما بأنه حاصل قسمة وزنه الذري على قيمة تكافؤه (الاتحادية) ، أي أن :

الوزن المكافئ = الوزن الذري الغرامي (غ/مول) / قيمة التكافؤ (مول$^{-1}$).

$$\Omega = M / x \qquad (4)$$

والوزن المكافئ لعنصر في مركبه هو حاصل قسمة الوزن الجزيئي على تغير رقم أكسدة العنصر.

فمثلاً : الوزن الذري للأوكسجين 16 ، وقيمة تكافؤه الاتحادية 2 ؛ فيكون وزنه المكافئ 8 g. وهكذا نعرّف الوزن المكافئ لعنصر بأنه الوزن من العنصر الذي يتحد مع 8g من الأوكسجين. وبما الوزن يتعين بوساطة التحليل الكيميائي ، لذا فإنه يحدد بدرجة عالية من الدقة.

فلدى تحليل أكسيد الفضة Ag_2O الحاوي على 93.1% Ag و O_2 6.9%

نجد أن :

كل (Ag) 215.74 g تتحد مع (O_2) 16 g أو كل (Ag) 107.88 g يتحد مع (O_2) 16 g.

فالوزن المكافئ للفضة إذن يساوي 107.88 g يتعين بدقة كافية.

8- قانون دولونغ- بيتي 8. Doulong – Bity`s Law

وجد كلٌ من دولنغ وبيتي في عام 1818 أن حاصل جداء الوزن الذري لعنصر صلب $W_{atom.}$ في حرارته النوعية $Q_{sp.}$ يساوي 6.4 ؛ أي :

$$W_{atom.} \times Q_{sp.} = 6.4 \qquad (5)$$

يُستخدَم قانون دولنغ- بيتي لتعيين الأوزان الذرية للعناصر الصلبة تجريبياً على نحوٍ تقريبي ؛ وهذا ما يجري المخابر الكيميائية في العالم ، ومنها مخابرنا. وهكذا لتعيين الوزن الذري التقريبي لعنصر كيميائي صلب ، فإنه يتمّ تحديد الحرارة النوعية له بشكلٍ تجربي ، وبعد ذلك تطبق العلاقة (5).

الفصل السادس : الكيمياء الإشعاعية

Chapter-6 : Radiochemistry

1- تمهيد 1. Introduction

في التفاعلات الكيميائية العادية يُعاد ترتيب ذرات المواد المتفاعلة (بشكلٍ أو بآخر) لتكوين جزيئات المركبات الناتجة عن التفاعل. ففي مثل هذه التفاعلات قد تنتقل الإلكترونات الموجودة في المدار الخارجي للذرة كلياً أو جزيئاً من ذرة إلى ذرة أخرى ، أو تتشارك الذرات بإلكتروناتها فيما بينها ؛ بحيث لا يتعدى ذلك الغلاف الإلكتروني للذرات المتفاعلة. وتتأثر التفاعلات التقليدية بكلٍ من الحرارة والضغط بشكلٍ عام.

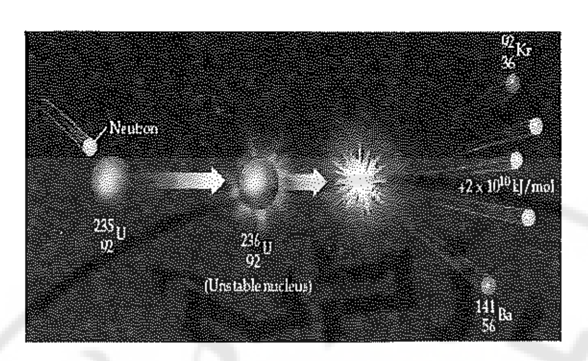
أما في التفاعلات النووية فإن ما يحدث هو أنه نتيجة لهذه التفاعلات النووية تتغير أنوية الذرات ، بحيث لا تعد المواد الناتجة حاوية على عناصر المواد المتفاعلة نفسها. وليس للوسط المحيط (من حرارة وضغط) أي تأثير يذكر على هذه التفاعلات النووية.

ونتشمل التفاعلات النووية نوعين رئيسيين من التفاعلات :

أولاً – تفاعلات الانشطار Nuclear Fission- :

ويتمّ فيها انقسام الذرة المتفاعلة لسبب أو لآخر إلى ذرتين مختلفتين أو (ذرة + جسيم نووي). ومثال ذلك ما يحدث في أثناء تفاعل انشطار عنصر الراديوم إلى عنصري الرادون والهليوم ، انشطار اليورانيوم-235 بقذفه بالنترون ، انظر الشكل-1.

الشكل-1- انشطار نواة $_{92}^{235}U$ بقذفها بنترون.



تمزق طاقة التنافر الكهربائي بين بروتونات النواة منتجة طاقة بحدود $2x10^{10}$ kJ/mol.

ثانياً – تفاعلات الاندماج –Nuclear Fusion :

يتم فيها اتحاد ذرتين (أو ذرة + جسيم) متفاعلتين بشروط معينة لإعطاء ذرة جديدة (أو ذرة جديدة + جسيم نووي جديد). ومثال ذلك ما يحدث في جو الشمس حيث يتمّ اتحاد أربعة ذرات من الهيدروجين لتشكل ذرة هليوم واحدة.

$$4\,{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{+1}\beta \quad ; \quad \Delta E = -\,2.5x10^{9}\ kJ/mol$$

أهم الجسيمات النووية هي : البروتون- p و النترون- n و الإلكترون السالب β^- والبوزيترون β^+ ونظيرا الهيدروجين الآخران : الديتريوم- ${}^{2}_{1}H$ و التريتيوم- ${}^{3}_{1}H$.

2- مكونات نواة الذرة الرئيسة

2. Principle Constituents of Nuclear Atom

يوجد أكثر من أربعين جسيماً مختلفاً في نواة ذرة العنصر. ويوضح الجدول-1 خصائص بعض أهم الجسيمات العنصرية بواحدة الكتلة الذرية.

الجدول-1- خصائص أهم الجسيمات العنصرية.

الجسيم	رمزه	كتلته	شحنته
البروتون	P	1.007200	+1
النترون	n	1.008867	0
الإلكترون	β	0.000549	-1
البوزيترون	β^{+}	0.000549	+1

ملاحظة – لقد أعطيت الكتلة للجسيمات الواردة بواحدة الكتلة الذرية (Atomic Mass Unit) ويشار إليها اختصاراً بـــ **U**. وتساوي وحدة الكتلة الذرية إلى :

$$\mathbf{1U} = 1/N_A\ g = (1/6.023 \times 10^{23})\ g = 1.6605 \times 10^{-24}\ g\ \mathbf{10^{-24}\ g}$$

$$\approx \mathbf{1.66 \times 1U} \quad \approx \mathbf{1.66 \times 10^{-24}\ g}$$

3- طاقة الارتباط 3. Binding Energy

من المعلوم كتلة الذرة لا تتساوي على وجه العموم ومجموع كتل مكوناتها (البروتونات والنترونات والإلكترونات). فإذا تصورنا تفاعلاً تتحد فيه البروتونات والنترونات والإلكترونات الطليقة لتكوين ذرة ما ، فإننا سنجد أن كتل جميع النيوكليدات (نوى الذرات) – ماعدا ^{1}H– أقل بقليل من كتل الأجزاء المكونة للذرة.

ويتجلى هذا الفارق بانطلاق كمية مهولة من الطاقة عند حدوث التفاعل ، بحيث إن الفرق في الكتلة يكافئ تماماً الطاقة المنتشرة بحسب قانون أينشتاين في الطاقة : $\mathbf{E = \Delta m.C^2}$

حيث تمثل Δm هنا الضياع أو الفرق في الكتلة.

وتدعى الطاقة الناتجة والممثلة بهذه العلاقة بطاقة الترابط في النواة ، التي يُعبر عنها بـــ J عندما يُعبّر عن الكتلة بـــ kg وعن السرعة بـــالـــ m/s.

وأكثر الواحدات ملاءمةً في التعبير عن الطاقة في التفاعلات النووية هي الإلكترون- فولط (eV).

والإلكترون- فولط : هو الطاقة الكهربائية اللازمة لتسريع حركة الإلكترون عندما يخضع إلى فرق كمون قدره فولط واحد ؛ أي:

$$1eV = 1.6022x10^{-19}\ C \rightarrow 1J = 6.242x10^{18}\ eV$$

وتعطى العلاقة بين واحدتي eV و U بالشكل :

$$\mathbf{E(\ MeV\ ) = 931.5\ \Delta m(\ U\ )}$$

تطبيق-1-

تتكون نواة الهليوم He من 2p و 2n وتساوي كتلة هذه النواة 4.0026 U ، ما هو الفرق في الكتلة Δm (طاقة الارتباط) ؟

الحـــــل :

يكون فرق الكتلة (طاقة الارتباط) :

$$\Delta m = [(2x1.00728)+(2x1.00867)] - 4.0026 = 0.0293\ U$$

$$\Delta m = 0.0293\ U\ x\ (1.66x10^{-24}\ g) = 4.864x10^{-26}\ g$$

وتكون طاقة الإرتباط بواحدة الجول :

$$E(J) = (4.864x10^{-26}\ x10^{-3}\ kg)x(3x10^{8}\ m/s)^{2} = 4.3776x10^{-12}\ J$$

بينما تكون بواحدة eV :

$$E(eV) = 43.776x10^{-13}X6.242x10^{18}\ eV = 27.3250x10^{6}eV$$

أو:

$$E(MeV) = 27.325\ MeV$$

ويُمكّن الحساب المباشرة باستخدام العلاقة التي تربط :

$$E(MeV) = f[\Delta m(U)]$$

$$E(MeV) = 931.5\ x0.0293\ MeV = 27.293\ MeV \approx 27.3\ MeV$$

يعطي الجدول-2 بعض الكتل النموذجية لنيوكليدات بعض العناصر الخفيفة.

الجدول-2 - كتل بعض أهم النيوكليدات -Nuclides.

النيوكليد	^{1}n	^{1}H	^{2}H	^{3}H	^{4}He	^{6}He	^{6}Li
كتلته	1.00867	1.00783	2.01410	2.01410	3.01605	6.01890	6.01513
النيوكليد	^{7}Li	^{7}Be	^{8}Be	^{9}Be	^{12}C	^{13}C	^{14}C
كتلته	7.01601	7.01693	8.00531	9.01219	12.0000	13.0033	14.0032

4- النشاط الإشعاعي 4. Radioactivity

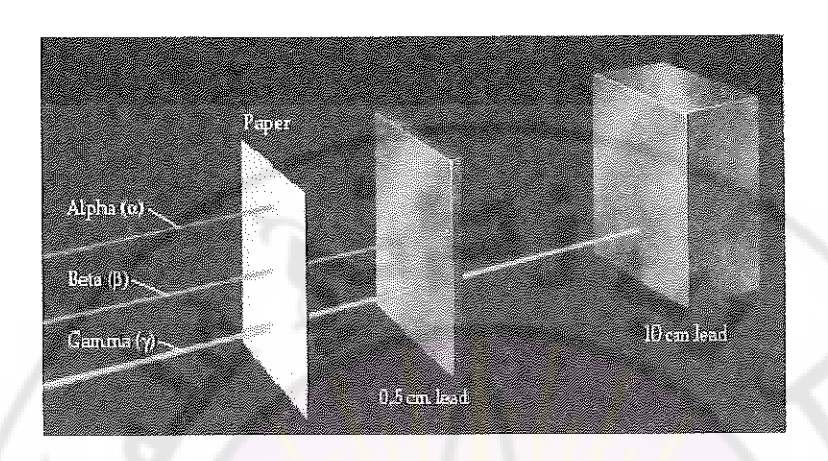
في عام 1896 اكتشف الفيزيائي الفرنسي هنري بيكريل- **H.Becquerel** أن فلزات اليورانيوم تصدر إشعاعات يمكنها أن تترك أثراً على لوحة التصوير الفوتوغرافي ؛ رغم أن اللوحة كانت مغطاة بورقة سوداء لتقيها من تأثير الإشعاع.

ففي عام 1898 عزلت ماري كوري (1867 - 1934) ومساعدوها عنصري البولونيوم والراديوم اللذين يُصدِران أيضاً نفس النوع من الإشعاعات.

وفي عام 1899 اقترحت مدام كوري أن ذرات المواد المشعة تتفتت عندما تصدِر تلك الإشعاعات غير العادية ، وتدعى هذه الظاهرة بالنشاط الإشعاعي.

لقد وجد حوالي **25** عنصراً مشعاً ، والعناصر المشعة تصدر بشكل تلقائي ثلاثة أنواع من الإشعاع هي: Alph- α , Beta- β , Gamma-γ ؛ وتسلك هذه الإشعاعات بشكلٍ مختلف عندما تمرر بين صفائح مشحونة كهربائياً كما هو موضح بالشكل-2.

الشكل-2 - المقدرة النسبية لنفوذ الأنماط الثلاثة للإشعاع النووي.



- تتفاعل جسيمات- α مع المادة بشدة أكبر ، ونتيجة لذلك فإنها تتوقف من خلال قطعة ورق أو طبقة جلد.
- تكون جسيمات β^- (البوزيترونات) أخف وتملك شحنة أخفض ؛ وتتفاعل مع المادة ؛ بحيث تتوقف من خلال طبقة رصاص سماكتها بحدود 0.5 cm .
- تكون إشعاعات γ^- الجسيمات غير مشحونة وعديمة الكتلة الأكثر نفوذاً.

فأشعة - α وأشعة - β تنحرفان ولكن أشعة - γ تعبر بشكل مستقيم. وهذا يعني أن إشعاعات α و β تكون جسيمات مشحونة كهربائية ، لأن الشحنات تتجاذب أو تتنافر من قبل الصفائح المشحونة.

ورغم أن جسيم-α يملك شحنة كهربائية (2+) أكبر بمرتين من الشحنة التي يملكها جسيم β (1-) فإن جسيمات α تنحرف بشكل أقل ولذلك فإن جسيمات α يجب أن تكون أثقل من جسيمات β. أما أشعة γ فلا تملك أي شحنة أو كتلة يمكن كشفها ؛ فهي تسلك كالضوء العادي (أي أنها عبارة عن إشعاعات كهرومغناطيسية) ولكن طاقتها أعلى.

ومن الجدير ذكره أن معظم العناصر الكيميائية تملك نظرين أو أكثر ، ما عدا **(21)** عنصراً ليس لها نظائر وتدعى **بالعناصر النقية** (الفقرة 6 من الفصل الثاني). ويملك عنصر القصدير– **Sn** أكبر عددٍ من النظائر يبلغ **عشرة**.

5- المعادلات النووية 5. Nuclear Equations

تختلف القواعد المتبعة في كتابة المعادلات النووية الموزونة عن تلك المعروفة في كتابة المعادلات الكيميائية الموزونة.

من أجل كتابة المعادلات النووية يجب أخذ الاصطلاحات التالية بعين الاعتبار:

1ً- يوسم كل جسيم على يسار رمزه بعددين : الأعلى يشير إلى رقم كتلته (الذرية) A ، والأسفل يشير إلى رقم شحنته (عدد ترتيبه) Z ، أي : $_{Z}^{A}\mathbf{X}$.

2ً- يُعبّر عن نواة ذرة الهيدروجين بالبروتون الطليق : $_{1}^{1}\mathbf{H}$.

3ً- يُعتبر العدد الذري للنترون الطليق صفراً ورقم كتلته واحداً : $_{0}^{1}\mathbf{n}$.

4ً- يتميّز الإلكترون(السالب) β^- برقم شحنة 1- وبعدد كتلة 0 : $_{-1}^{0}\mathbf{e} = \beta^-$

5ً- يتميّز الإلكترون الموجب β^+ برقم شحنة 1+ وبعدد كتلة 0 : $_{+1}^{0}\mathbf{e}$.

6ً- تعتبر نواة الهليوم جسيم ألفا α ويرمز لها بـــ : $_{2}^{4}\mathbf{He} = \alpha$.

7ً- تعتبر أشعة غاما γ شكلاً من أشكال الضوء ، بحيث : $_{0}^{0}\gamma$.

8ً- يكون في المعادلة النووية المتوازنة مجموع الأعداد الذرية على طرفي المعادلة متساوياً وكذلك مجموع الأعداد الكتلية.

تطبيق-2-

$$_{1}^{1}H \rightarrow {}_{2}^{4}He + 2\,{}_{+1}^{0}e$$

$$_{88}^{226}Ra \rightarrow {}_{86}^{222}Rn + {}_{2}^{4}He$$

ويمكن التعبير عن المعادلة النووية بطريقة مختصرة ، حيث يرمز للجسيمات المتفاعلة (المتصادمة) والجسيمات الناتجة (المنطلقة) برموزها ضمن قوسين وعلى يسارهما النواة هدف التصادم وعلى يمينهما النواة الناتجة.

تطبيق-3-

$$_{7}^{14}N + _{1}^{1}H \rightarrow _{6}^{11}C + _{2}^{4}He \quad or \quad _{7}^{14}N(p,\alpha)_{6}^{11}C$$

$$_{13}^{27}Al + _{0}^{1}n \rightarrow _{12}^{27}Mg + _{1}^{1}H \quad or \quad _{13}^{27}Al(n,p)_{12}^{27}Mg$$

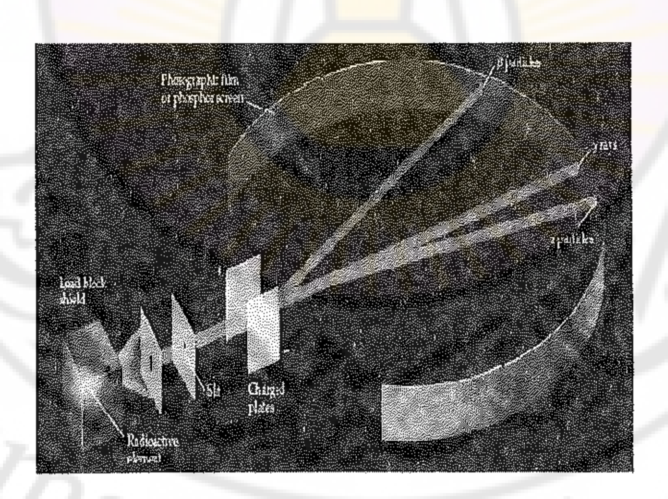
$$_{25}^{55}Mn + _{1}^{2}H \rightarrow _{26}^{55}Fe + 2_{0}^{1}n \quad or \quad _{25}^{55}Mn(d,2n)_{26}^{55}Fe$$

6- أنماط التفكك الإشعاعي

6. Types of Radioactive Decomposition

يوضّح الشكل-3 نماذج التفكك الإشعاعية الأنموذجية في حال إشعاعات ألفا وبيتا وغاما الصادرة من عنصر مشع.

الشكل-3- إشعاعات α و β و γ من عنصر مشع أثناء مرورها بصفائح مشحونة كهربائياً.



تنجذب الجسيمات المشحونة إيجاباً إلى الصفيحة السالبة. (لاحظ أن الجسيمات الأثقل تنحرف أقل من جسيمات β).

لا تملك إشعاعات γ أي شحنة كهربائية وتمر دونما انحراف بين الصفائح المشحونة. والسؤال الذي يطرح نفسه هو :

كيف يمكن لنواة مؤلفة من بروتون ونترون أن تطلق إلكترون ؟

إنه ليقبل عموماً أن سلسلة من المراحل تجري ، ولكن العملية الإجمالية هي :

$${}_{0}^{1}n \rightarrow {}_{1}^{1}p + {}_{-1}^{0}e$$

ويتحوّل النيوكليد المشعّ إلى نيوكليد آخر بواحدة من العمليات الآتية (التي يقل فيها عدد الكتلة بوجه عام) :

أولاً – تحوّل ألفا : $_{2}^{4}He = \alpha$

وفيه تنطلق جسيمات α ، بحيث يصبح العدد الذري Z للنواة الناتجة أقل بـ 2 وعدد الكتلة A أقل بـ 4 :

$${}_{4}^{9}Be + {}_{1}^{1}H \rightarrow {}_{3}^{6}Li + {}_{2}^{4}He$$

ثانياً – تحوّل بيتا سالب : $_{-1}^{0}e = \beta^{-}$

وفيه تنطلق جسيمات β^{-} ، بحيث يصبح العدد الذري Z للنواة الناتجة أكبر بـ 1 ولا يتغير فيه عدد الكتلة A :

$${}_{14}^{31}Si \rightarrow {}_{15}^{31}P + {}_{-1}^{0}e$$

ثالثاً – تحوّل بيتا موجب : $_{+1}^{0}e = \beta^{+}$

وفيه تنطلق جسيمات β^{+} ، بحيث يصبح العدد الذري Z للنواة الناتجة أقل بـ 1 ولا يتغير فيه عدد الكتلة A :

$${}_{21}^{40}Sc \rightarrow {}_{20}^{40}Ca + {}_{+1}^{0}e$$

ملاحظة-1- يمكن للبوزيترون β^+ غير المستقر أن يتلاشى بتفاعله مع إلكترون سالب:

$$\beta^+ + \beta^- \rightarrow \gamma$$

رابعاً – أسر الإلكترون K (K-capture)

تتمكن النواة أحياناً من أسر (أو اصطياد) أحد الكترونات الطبقة المدارية K ، وهكذا ينخفض رقم الشحنة للنواة Z بمقدار واحد ولا يتغير العدد الكتلي A :

$$_{4}^{7}Be + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}_{3}^{7}Li$$

وتفسير ذلك كأنّ الإلكترون (الذي تمّ أسره من الطبقة K) قد تفاعل مع بوزيترون (موجود داخل النواة) ليعطيا أشعة غاما γ :

$$_{-1}^{0}e + {}_{+1}^{0}e \rightarrow \gamma$$

ملاحظة-2- في الكيمياء النووية يدعى النظير المشع الذي يبدأ عملية (انشطار أو اندماج) بالنظير الأب (Perant) ويدعى الناتج بالنظير البنت (Daughter).

تمرين-1 أكمل المعادلات النووية (ما الرمز والعددين الكتلي والذري للمجهول) :

1. $_{7}^{13}N \rightarrow {}_{6}^{13}C + ?$
2. $_{6}^{11}C \rightarrow {}_{5}^{11}B + ?$
3. $_{38}^{90}Sr \rightarrow {}_{39}^{90}Y + ?$
4. $_{92}^{234}U \rightarrow {}_{90}^{230}Th + ?$
5. $_{92}^{235}U \rightarrow {}_{93}^{235}Th + ?$

7- قانون التفكك الإشعاعي 7. Low of Radiodisintegration

تعدّ تفاعلات التفكك الإشعاعي من المرتبة الأولى بالنسبة للمادة المتفككة. ويمكن التوصل إلى القانون الزمني للتفكك الإشعاعي بإجراء المحاكمة التالية :

إذا كانت الكمية الابتدائية للمادة المتفككة N_o ، فإنه يمكن التعبير عن سرعة تفككها على النحو التالي :

تتناسب سرعة التفكك $-(dN/dt)$ (الإشارة سالبة لأن الكمية الإبتدائية المتفككة تتناقص مع الزمن) مع كمية المادة المتفككة N في لحظة التفكك t ، أي :

$$-(dN/dt) \sim N \quad \rightarrow \quad -(dN/N) = kdt \qquad (1)$$

وبالمكاملة خلال فترة زمنية محددة (حدي التكامل) نجد :

$$\int_o^t -(dN/N) = \int kdt \quad \rightarrow - [\ell n\ N]_o^t = kt \qquad (2)$$

وأخيراً نجد أن :

$$-\ell n(N/N_o) = kt \quad \rightarrow \quad \ell n(N_o/N) = kt \qquad (3)$$

حيث : k ثابت سرعة التفكك ، وواحدته s^{-1}.

تمثل العلاقة (3) القانون الزمني للتفكك الإشعاعي.

ومن أجل تفكك نصف الكمية :

$$N = N_o/2 \qquad (4)$$

خلال الزمن :

$$t = \tau = t_{1/2} \qquad (5)$$

تصبح العلاقة (3) على النحو :

$$\ell n[N_o/(N_o/2)] = k.\tau \quad \rightarrow \quad \ell n\, 2 = k.\tau \qquad (6)$$

يدعى τ بزمن نصف التفاعل المتفكك (عمر النصف : Half–Life) ، الذي يُعبّر عن الاستقرار النسبي للنظائر المشعة.

يُعرّف عمر النصف ($t_{1/2}$) للمواد المتفككة إشعاعياً على أنه :

الزمن اللازم لتفكك نصف المادة (أو ليبقى نصفها الآخر) ؛

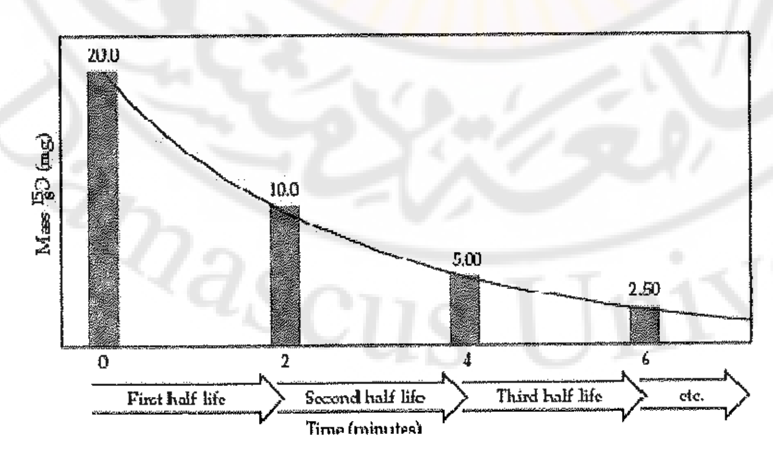
وتعطى قيمته بدلالة ثابت سرعة التفكك الإشعاعي بالعلاقة التالية :

$$t_{1/2} = \tau = 0.693 / k \qquad (7)$$

إن عمر النصف من الثوابت المميز للعنصر المشع ، وتتراوح قيمة أعمار أنصاف المواد المشعة ما بين مليارات السنين كما في ($^{238}U=4.5x10^9$ y) وأجزاء الثانية كما في (^{217}At = 00018 y).

ويبيّن الشكل–4 التالي توضيحاً لتابعية كمية المادة إلى أعمار النصف ، وتلاشي المادة بمرور الزمن.

الشكل–4– تابعية المادة المتفككة إلى عمر النصف.



كما يوضح الجدول-3 – أدناه تلك التابعية من خلال قيم عددية.

الجدول-3- تابعية عدد النصف إلى الكمية الإبتدائية.

عدد أعمار النصف $t_{1/2}$	الكمية المتبقية $(N_o - N)$
0	$(1/2)^0$
1	$(1/2)^1$
2	$(1/2)^2$
3	$(1/2)^3$
n	$(1/2)^n$

يمثل الفرق $(N_o - N)$ الجزء المتبقي من المادة المتفككة.

ويبين الجدول-4 التالي تابعية الجزء المتبقي إلى عدد أعمار النصف.

الجدول-4- علاقة أعمار النصف بالكمية المتبقية.

عدد نصف العمر	كسر الكمية الإبتدائية المتبقية	الكمية المتبقية (mg)
0	1	20
1	1/2	10
2	1/4	5
3	1/8	2.5
4	1/16	1.25
5	1/32	0.625

تطبيق -4-

تخزن نفايات مشعة عالية المستوى ذات عمر نصف يبلغ ($t_{1/2}$=200 y) في حاويات تحت الأرض. ما هو الزمن اللازم لخفض الفعالية من ($6.5x10^{12}$ dpm) تفككاً في الدقيقة إلى فعالية غير مؤذية تقارب ($3.0x10^{-3}$ dpm) تفككاً في الدقيقة ؟

الحـــــل :

الفعالية الإبتدائية عند t_o هي : $A_o = 6.5x10^{12}$ dpm

وستكون الفعالية بعد زمن t : $A = 6.5x10^{12}$ dpm

ولإيجاد الزمن اللازم انقضاؤه ، يجب أولاً حساب ثابت سرعة التفكك k من العلاقة (7) التي تعطي نصف العمر :

$$K = (0.693 / t_{1/2}) = (0.693/200\ y) = 3.47x10^{-3}\ y^{-1}$$

وباستخدام العلاقة (3) التي تعبّر عن القانون الزمني للتفكك الإشعاعي :

$$\ell n(A/A_o) = - k.t$$

$$\ell n(3.0x10^{-3}\ dpm / 6.5x10^{12}\ dpm) = - (3.47x10^{-3}\ y^{-1}).t$$

$$t = 1.02x10^{4}\ y$$

يُستخدم لقياس النشاط الإشعاعي جهاز يدعى بعداد غايغر الموضح بالشكل-5 التالي؛ ولقد اكتشف من قبل H. Geiger – E. Ratherford في عام1908.

الشكل-5- عداد غايغر مع عينة من الكارنوتيت (عينة تحوي فلز أكسيد اليورانيوم).



ويقوم مبدأ عمله على أن الجسيمات المشحونة (مثل جسيمات α و β) تأين الغاز لدى دخولها أنبوب مملوء بالغاز. وتنجذب هذه الأيونات الغازية إلى الصفائح المشحونة كهربائياً وأيضاً تؤدي إلى ارتفاعٍ بالنبض أو التدفق اللحظي للتيار الكهربائي. ويُضخّم هذا التيار الذي يستخدم بدوره لتشغيل العداد.

يُعبّر عن واحدة النشاط الإشعاعي بـــواحدة الهرتز : $1\ Hz = s^{-1}$. والواحدة التقليدية هي الكوري (Curie) ؛ والكوري هي كمية المادة المشعة التي يتفكك فيها $3.7x10^{10}$ نواة في الثانية الواحدة ؛ أي :

$$1Ci = 3.7x10^{10}\ \ s^{-1} = \ 3.7x10^{10}\ \ Hz$$

8- التأريخ بالنشاط الإشعاعي 8. Radiochemical Dating

لقد استخدم العلماء في مجالات مختلفة التأريخ بالنشاط الإشعاعي لتعيين أعمار الصخور والمستحاثات والقطع الفنية الأثرية التي تعود بالتاريخ لسنوات كثيرة بعيدة. على سبيل المثال ، فقد استخدمت طرق النشاط الإشعاعي لإظهار أن لوحة Shroud Turin كانت قد ابتدعت في مكان ما في حوالي 1300 قبل الميلاد وليس في العصر الميلادي ، كما كان يزعم لقرون طويلة.

في عام 1946 طور العالم-W. Libby تقنية لتحديد العمر باستخدام الكربون المشع $^{14}_{6}C$. وباعتبار أن الكربون هو حجر البناء المهم في جميع الجمل الحية ، فإن جميع الكائنات العضوية الحية تحوي نظائر الكربون المشعّة الثلاثة (^{14}C, ^{13}C, ^{12}C).

النظيران الأولان (^{13}C, ^{12}C) مستقران وموجودان منذ وجود الكون ، وعلى نقيض ذلك فإن النظير الثالث ^{14}C يتخلق باستمرار عبر الإشعاع الكوني، وهو مشعّ أيضاً ويتفكك إلى الآزوت-14 عبر إصدار إشعاعات β على النحو:

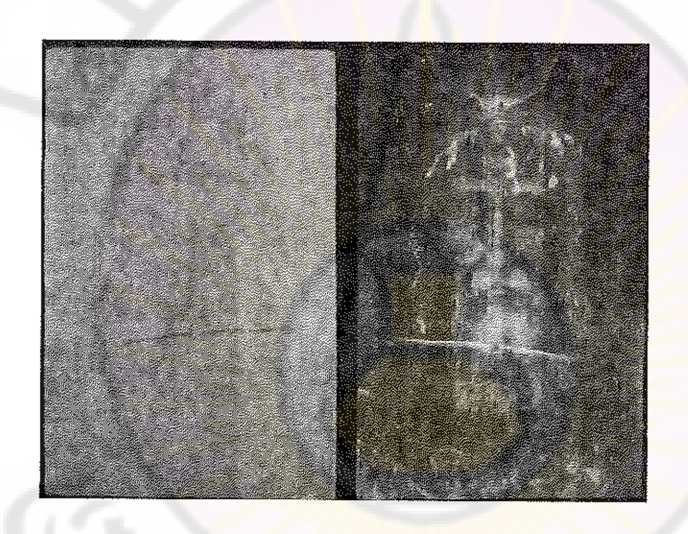
$$^{14}{}_{6}C \rightarrow {}^{14}{}_{7}N + {}^{-1}{}_{0}\beta$$

ولأن عمر النصف للنظير ^{14}C معروف ويساوي $5.73X10^3$ سنة ، فإن مقدار النظير الموجود (M) يمكن أن تقاس من فعالية العينة.

فإذا كانت كمية ^{14}C الأصلية في العينة (M_0) معلومة ، فإن عمر العينة يمكن أن يحسب من المعادلة :

$$\ell n(M/M_0) = - k . t$$

تعتمد هذه الطريقة في تحديد العمر على معرفة كم مقدار ^{14}C الذي كان موجوداً بالأصل في العينة ؟



جاءت الإجابة عن هذا السؤال من قبل الفيزيائي – **S. Korff** ، الذي اكتشف في عام 1929 أن ^{14}C يتولد باستمرار في طبقات الجو العليا.

فالإشعاعات الكونية ذات الطاقة العالية تصطدم بعنف مع الغازات في طبقات الجو العليا وتجبرها على التخلي عن نترونات.

ويلتقط الآزوت النترونات الحرة من الغلاف الجوي حيث ينتج التفاعل التالي :

$$^{17}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

وينتج في جميع أرجاء الجو حوالي 7.5 kg من ^{14}C في السنة. ينضم هذا المقدار الضئيل من الكربون المشع إلى CO_2 ويصبح جزءًا من دورة الكربون في جميع أنحاء العالم.

تمتص النباتات أكسيد الكربون من الجو ويتحوّل إلى غذاء ؛ وهكذا ينضم الكربون-14 إلى الخلايا الحية. لقد تم التحقق من أن فعالية β للكربون-14 في النباتات الحية وفي الهواء ثابت عند حوالي 14 تفتتاً في الدقيقة لكل كيلوغرام كربون. وعندما يموت النبات أو يهضم من قبل الحيوان فإن تفتت الكربون-14 يستمر من دون أن يستعاض ؛ وبالنتيجة تتناقص الفعالية مع مرور الزمن. وكلما كانت فعالية الكربون-14 أكبر، كلما كانت الفترة بين موت النبات والزمن الحاضر أطول ، وبافتراض أن فعالية الكربون-14 كانت ذاتها لحوالي مئات السنين الماضية كما هي عليه الآن ، فإن قياس فعالية β للكربون-14 للقطعة الفنية أو الأثرية يمكن أن يستخدم لتأريخ عمر القطعة.

تطبيق-2- وجد أن فعالية الكربون-14 للتمثال الخشبي لولي العهد الياباني في العصر الكاماكوري (1185-1334) بلغت عام 1990 (12.9 d/min.g) تفككاً في الدقيقة لكل غرام. المطلوب : 1- ما عمر التمثال ؟ 2- وفي أي عام صنع ؟ علماً بأن الفعالية الابتدائية للكربون-14 تبلغ (14 d/min.g).

الحـــــل :

نستخدم المعادلة : $\ell n(M/M_0) = - k \cdot t$

حيث M تتناسب طرداً مع الفعالية في الزمن الحالي (12.9 تفككاً في الدقيقة لكل غرام) و M_0 تتناسب طرداً مع الفعالية الابتدائية للكربون-14 (14 تفككاً في الدقيقة لكل غرام) ولحساب عمر التمثال (أي الزمن المنقضي على صنعه) فإننا نحتاج أولاً لثابتة سرعة التفكك التي تحسب من العلاقة :

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad \rightarrow \quad k = 0.693 / t_{1/2}$$

أي : $k = 0.693 / 5.73 \times 10^{3}\ y = 1.21 \times 10^{-4}\ y^{-1}$

وهكذا نجد : $\ell n(12.9\ d.min^{-1}.g^{-1}/14\ d.min^{-1}.g^{-1}) = -1.21 \times 10^{-4}\ y^{-1}\ t$

وبالتالي يكون : $t = 0.0818 / 1.21 \times 10^{-4}\ y^{-1} = 0.0676 \times 10^{4}\ y = 676\ y$

وهذا يعني أن التمثال قد صنع قبل الآن بـــ 676 سنة ، أي في عام :

$$2016 - 676 = 1340\ AD$$

تمرين-1- اكتشفت رقائق مخطوطات لكتاب العهد القديم المدعوة بلفائف البحر الميت عام 1947. وقد وجد أن فعالية الكربون-14 في أغلفة الخطوط تبلغ حوالي (11 d/min.g) تفككاً في الدقيقة لكل غرام. والمطلوب احسب العمر التقريبي للخطوط. (الجواب : 1993 سنة).

هناك استخدامات متعددة الجوانب للطاقة الإشعاعية.منها الإيجابي كاستخدامها في المجالات الطبية (معالجة السرطانات والتصوير الشعاعي الطبقي PET) ، وكذلك في الطرق الحديثة لخزن الخضار والفواكه في عمليات التشعيع ، بالإضافة لتوليد الطاقة الكهربائية. ومنها ما هو سلبي كما في صناعة الأسلحة الذرية الفتاكة. وهناك جدل قائم اليوم حول استخدام الطاقة النووية. فينظر المؤيدون إلى الطاقة النووية على أنها الجانب المهم للمجتمع المتقدم تكنولوجياً. فصحة الاقتصاد ، الذي هو معيار الحياة ، تكون مرتبطة بمصادر للطاقة تكون آمنة ورخيصة يمكن الاعتماد عليها. فمحطات الطاقة النووية هي القادرة على إمداد تلك المطالب ، تستطيع أن تكون مصدر الطاقة الأكثر أماناً والمدرّ النظيف الذي لا نعمل من خلاله على تلويث الجو بالرماد والدخان وعشرات الأكاسيد للكبريت والآزوت والكربون.

هناك الآن أكثر من 400 محطة نووية على صعيد العالم تساهم بحوالي 40% من امدادات الطاقة الكهربائية. وإحدى أهم المشاكل الناجمة عن المحطات النووية هو نواتج الانشطار ذات مستويات عالية من الإشعاع ، والتخلص منها بسبب مشاكل مهولة.

9- تأثيرات الإشعاع وواحدات قياسه

9. Radiation Effects and its Units

تعطّل جميع أنواع الإشعاعات الثلاثة (α,β,γ) عمليات الخلية في العضوية الحية. وأصبح اليوم معروفاً جيداً الأضرار الكامنة للإشعاع على البشر.

ولقد وُثّقت تماماً الآثار البيولوجية للقنابل الذرية المنفجرة على مدينتي هيروشيما وناغازاكي في اليابان مع نهاية الحرب العالمية الثانية.

ولكن التعرّض المضبوط للإشعاع يمكن أن يكون مفيداً في تدمير الخلايا غير المرغوب بها ، كما في المداواة الإشعاعية المستخدمة في معالجة بعض أنواع السرطانات. فعلى سبيل المثال ، يُستخدم ^{60}Co مصدراً لجسيمات β واشعاعات γ لمعالجة الأورام الخبيثة في الجسم البشري ؛ ويُستخدم ^{64}Cu بشكل خلات النحاس للكشف عن ورم الدماغ.

لوصف تأثير الإشعاع كمياً وبخاصةٍ على البشر ، طوّرت العديد من الوحدات :

- الرونتجن- (R) – Roentgen ، هي معيار للتعرّض الإشعاعي ، وهي تتناسب مع كمية التأيّن الناتج في الهواء بوساطة أشعة-X أو أشعة-γ. فالصندوق العادي يكشف عن حوالي 0.1 R.

- الراد- (Rad) تستخدم من أجل جرعة الإشعاع الممتصة ، حيث يقيس الراد جرعة الإشعاع على الأنسجة بدلاً من الهواء.

الرونتجن والراد متقاربان في المقدار ، فالراد الواحد يمثل جرعة $1x10^{-5}$ J تمتص لكل 1g من المادة.

ومن المفيد أن نعلم أن جرعةً لكامل الجسم تصل إلى 450 rad قد تكون قاتلة لحوالي 50% من البشر.

تملك أنواعَ أخرى من الإشعاع تأثيراتٍ بيولوجية مختلفة ؛ فالراد الواحد من جسيمات-α يمكن أن ينتج من 10 إلى 20 ضعفاً من تأثير أشعة-X.

ولأخذ هذه الفروق بعين الاعتبار تستخدم واحدة أخرى هي :

▪ الرام- (Rem) تقوم من أجل مكافئ رونتجن للفرد الواحد . والجرعة بالرام هي ناتج الجرعة الممتصة في الراد مضروباً بعامل النوعية. ويساوي عامل النوعية الواحد من إشعاعات- β و γ ؛ ويساوي 5 من أجل النترونات والبروتونات عالية الطاقة. ولأن معظم جرعات الإشعاع تكون صغيرة إلى حدّ ما ، فإنه يستخدم الميلي رام (m ram). ويتعرض البشر على نحوٍ ثابت إلى إشعاعات أرضية طبيعية أو اصطناعية تقدّر بحوالي 200 m rem في السنة.

وأخيراً يستخدم بشكل مألوف وشائع :

▪ الكوري- (Ci) -Curie - كواحدة للفعالية الإشعاعية ، ويمثل الكوري الواحد كمية أي نظيراً مشعاً يخضع إلى $3.7x10^{-10}$ dps (تفككاً في الثانية).

ويأتي حوالي 17% من تعرّضنا السنوي للإشعاع من الإجراءات الطبية مثل التشخيص بأشعة-X واستخدام المركبات المشعة تقصي وظائف الجسم.

وفي النهاية فإن 17% أخرى تأتي من مصادر مشعّة كالإنفجارات النووية المختبرة في الجو ، ومولدات أشعة-x والتلفزيونات.

الفصل السابع : الغازات

Chapter-7 : Gases

1- خواصها 1. properties

تتميز الغازات بوضوح بـــ :

1- تابعية حجمها إلى المحيط من حرارة وضغط ؛ فهي تتأثر بشدة لتغيراتهما.

2- بعدم امتلاكها لسطوح فصلٍ محددة ، وهي تميل لملء أي حجم يتاح لها.

3- ليس للغازات شكل أو حجم محددان ، فهي تأخذ شكل الإناء الذي تشغله.

4- بسرعة انتشارها الكبيرة جداً (شبه الآنية) .

5- تكون قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ضعيفة لدرجة يمكن إهمالها أحياناً.

تقسّم الغازات عادة إلى :

غازات مثالية أو كاملة **(Ideal)** وغازات واقعية أو حقيقية **(Real)**.

ويُعرّف الغاز المثالي على أنه الغاز يحقق الشرطين التاليين معاً :

I- أن يكون في درجات حرارة مرتفعة نسبياً.

II- وأن يخضع لضغوط منخفضة نسبياً.

ويُستخدم مفهوم الغاز الكامل لتسهيل دراسة الغازات كمياً فقط ليس إلا.

2- قوانين الغازات الكاملة 2. Laws of Ideal Gases

من أجل الصياغة الرياضية لقوانين الغازات ، يستخدم ثلاثة متحولات هي الضغط P والحرارة T والحجم V ، (بالإضافة إلى كمية المادة).

ومن حيث المبدأ فإنه يمكن كتابة المعادلة التي تصف حالة الغاز بدلالة هذه المتحولات الثلاثة على النحو الآتي :

$$f(P, T, V) = 0 \qquad (1)$$

تمثل العلاقة (1) معادلة رياضية ضمنية تربط المتحولات الثلاثة ، ولكنها لا توضح تابعية المتحولات الثلاثة إلى بعضها. وبتعبير آخر فإن العلاقة (1) تعني أن هناك تابعية ما بين المتحولات الثلاثة P و T و V. ويمكن كتابة أحد المتحولات الثلاثة (V) بدلالة المتحولين الآخرين (P,T) على النحو :

$$V = f(P, T) \qquad (2)$$

وتعني العلاقة (2) أن حجم عينة الغاز تتبع (بشكلٍ أو بأخر) إلى كلٍ ضغط الغاز ودرجة حرارته. كما ويمكن تعيين أحد المتحولات بدلالة متحول ثان وبثبات المتحول الثالث. فمثلاً نعبّر عن تابعية حجم عينة الغاز –V إلى ضغطه–P (بثبات درجة حرارته) على النحو التالي :

$$V = f(P)_T \qquad (3)$$

أو نعبّر عن تابعية حجم عينة الغاز –V إلى درجة حرارته –T (بثبات ضغطه–P) على النحو التالي :

$$V = f(T)_P \qquad (4)$$

2-1- قانون بويل – ماريوط 2.1- Boyle–Mariot's Law

درس العالمان بويل (الإنكليزي) وماريوط (الإيطالي) ، كلٌ على حدة ، تابعية حجم الغاز إلى ضغطه وتوصلا إلى ذات القانون.

ينص قانون بويل – ماريوط على أن : حجم العينة الغازية المحددة يتناسب

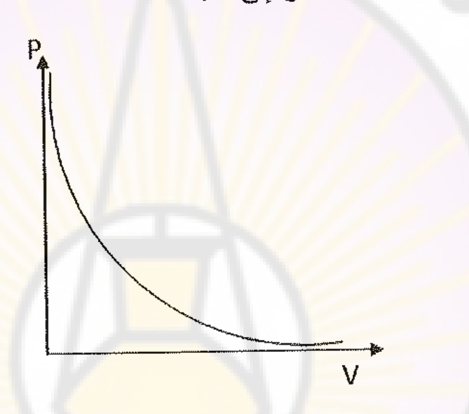
عكساً مع الضغط المطبق عليها بشرط ثبات درجة حرارتها ؛ أي :

$$P.V = K_T \qquad (5)$$

حيث : K_T ثابت ، لا تتعلق قيمته إلا بطبيعة الغاز ودرجة حرارته.

تمثل العلاقة (5) معادلة قطع زائد ويعطي تمثيلها البياني : $[P = f(V)]$ من أجل درجات مختلفة من الحرارة ما يُسمى بخطوط تساوي الحرارة الموضح في الشكل-1.

الشكل-1- تابعية ضغط الغاز إلى حجمه.



يمكن تعميم هذا القانون من أجل حالة ابتدائية وحالة نهائية للعينة الغازية على:

$$P_1.V_1 = P_2.V_2 \qquad (6)$$

تطبيق-1- ضغطت ($600\ cm^3$) من غاز الهيدروجين موجودة تحت ضغط قدره (0.0098 atm) حيث أصبح الحجم ($120\ cm^3$) مع ثبات الحرارة ؛ أوجد قيمة الضغط الموافق.

الحـــل :

بتطبيق العلاقة (6) ، التي نكتبها على الشكل : $P_2 = P_1.V_1 / V_2$

$$P_2 = 98 \times 10^{-4}\ atm \times 600\ cm^3 / 120\ cm^3 = 49 \times 10^{-3}\ atm$$

تطبيق-2- تشغل عينة غازية تحت الضغط الجوي النظامي حجماً قدره 500 cm^3. ما هو الحجم الحاصل لهذه العينة ؟ إذا ما أخضعت لضغط يساوي خمسة أضعاف الضغط السابق.

الحـــل :

بتطبيق العلاقة (6) ، التي نكتبها على الشكل : $V_2 = V_1(P_1/P_2)$

$$V_2 = 500\ cm^3 \times (P_1/5P_1) = 500\ cm^3/5 = 100\ cm^3$$

تمرين-1- احسب قيمة الثابت K_T في العلاقة (3) اعتماداً على معطيات التطبيق السابق (2).

تمرين-2- إذا ارتفع الضغط فوق عينة غازية بمقدار ثلاثة أضعاف ما كانت عليه ، فكم يصبح حجمها الجديد ؟ وذلك مع بقاء درجة الحرارة ثابتة.

تمرين-3- إذا خفض الضغط المطبق على عينة غازية بمقدار الربع ، فهل يزداد حجمها الجديد أم ينقص وبكم مرة ؟

2-2- قانون غاي لوساك 2.2- Gay-lussac's Law (1802)

في مطلع القرن التاسع عشر درس العالم غاي لوساك الغازات على نحوٍ مستفيض ، وتوصل إلى أكثر من قانون تجريبي.

ينص قانون غاي- لوساك على أن :

يتناسب حجم العينة الغازية طرداً مع كل ارتفاع في درجة الحرارة قدره درجة مئوية واحدة وذلك بثبات الضغط المطبق عليها ؛ أي :

$$V = V_0(1 + \alpha_p t) \qquad (7)$$

حيث : α_p – معامل التمدد الحجمي للغاز بثبات الضغط.

V_0 – الحجم الإبتدائي لعينة الغاز في الدرجة ^oC.

لقد وجد العالم Kelvin أن قيمة الثابت α_p هي نفسها ولا تتغير (تقريباً) من أجل جميع الغازات الكاملة وتساوي :

$$\alpha_p = 1 / 273 \qquad (8)$$

وبتعويض (6) في (5) نجد :

$$V = V_0(1 + t/273) \qquad (9)$$

وبالمثل يمكن تعميم قانون غاي لوساك ، حيث نكتب :

$$(V_1/V_2) = (273 + t_1)/(273 + t_2) \qquad (10)$$

وباعتبار أن :

$$T(K) = t(^0C) + 273 \qquad (11)$$

فإننا نجد بتعويض (11) في (10) أن :

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \qquad (12)$$

تمثل العلاقة (12) صيغة معمّمة ، ومنها نستنتج ذات قانون بشكلٍ آخر :

$$V / T = k \qquad (13)$$

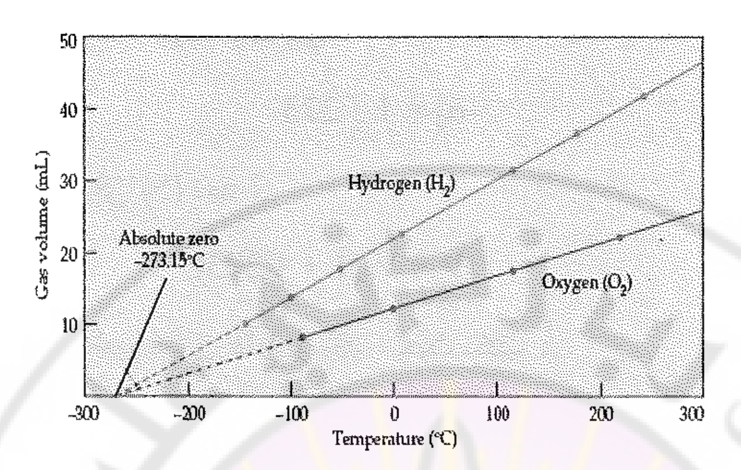
$$V = K . T \qquad (14)$$

وتدلّ العلاقة (14 أو13) على أن حجم العينة الغازية يتناسب طرداً ودرجة حرارتها المطلقة.

ويوضّح الشكل-2 التمثيل البياني للعلاقة (14) في حال غازي H_2 , O_2.

تمرين-4- ما الضغط الواجب تطبيقه لخفض حجم عينة غازية إلى خمس حجمها الأصلي (مع ثبات الحرارة) وهل يمكن تعميم النتيجة السابقة على شكل قاعدة ؟

الشكل-2- التابعية الخطية لحجم غازي الهيدروجين والأوكسجين إلى الدرجة المئوية.



تطبيق-3- يبلغ حجم عينة من غاز الهيدروجين (30 mℓ) في الدرجة (100°C) ، كم يبلغ حجمها في الدرجة (200°C) ؟

الحــــل :

بتطبيق العلاقة (10) ، التي نكتبها على الشكل : $V_2 = V_1(T_2/ T_1)$

$$V_2 = 30\ m\ell.(200^oC\ /\ 100^oC) = 60\ m\ell$$

تطبيق-4- احسب معامل التمدد الحجمي α_p لغاز الأوكسجين ، إذا علمت أن حجم (14 mℓ) منه في الدرجة 0 °C يصبح (22 mℓ) في الدرجة (200 °C).

الحــــل :

بتطبيق العلاقة (5) ، التي نكتبها على الشكل : $\alpha_p = [(V/V_o) - 1] / t$

$$\alpha_p = [(24\ m\ell/14\ m\ell) - 1]/200\ ^oC = 3.57\text{x}10^{-3}\ ^oC^{-1}$$

تمرين-5- يبلغ حجم كمية من الآزوت $150\ cm^3$ في الدرجة $27\ ^0C$ ، كم يصبح حجمها عندما تسخن للدرجة $77\ ^0C$ ، مع ثبات الضغط ؟

تمرين-6- ما هو حجم عينة غازية في الدرجة 27 °C إذا كان حجمها الإبتدائي 1 ℓ علماً بأن معمل التمدد الحجمي للغازات $3.66\text{x}10^{-3}\ ^oC^{-1}$.

2-3- معادلة الحالة للغازات 2.3- Gas Stat-Equation

يمكن بربط قانوني بويل- ماريوط وغاي- لوساك الحصول على معادلة رياضية تحوي المتحولات الثلاثة للغاز على النحو الآتي :

$$P_1.V_1/ T_1 = P_2.V_2/ T_2 \qquad (15)$$

أو :

$$P.V/ T = k \qquad (16)$$

حيث : k- ثابت لا تتعلق قيمته بطبيعة الغاز ولا بكميته.

تطبيق-5- ينطلق لدى تفاعل كيميائي ($100\ cm^3$) من غاز تحت الشروط النظامية ما هو الحجم الذي يشغله الغاز المنطلق في الدرجة ($20\ ^oC$) والضغط (750 Tor) ؟

الحـــل :

بتطبيق العلاقة (15) بالشكل : $V_2 = V_1.(P_1/T_1).(T_2/P_2)$

$$V_2 = 100\ cm^3\ (760\ mHg/273\ K).(293\ K/750\ mHg) = 108.76\ cm^3$$

تمرين-7- يحتوي خزان سعته $10\ \ell$ على غاز في الدرجة $27\ ^oC$ وتحت الضغط الجوي النظامي وإذا ما سخن بحذر إلى الدرجة $37\ ^oC$ فكم يصبح الضغط الجديد ؟

تمرين-8- حجم الجزيئة المولية من أي غاز في الشرطين النظاميين هو $22.4\ \ell$ كم يبلغ حجمها في الشرطين القياسيين (درجة الحرارة 25^oC والضغط 1atm) ؟

2-4- قانون تشالز 2.4. Charls's Law of Gases

لقد توصل العالم تشالز إلى قانون يشابه قانون غاي لوساك يعطي تابعية ضغط العينة الغازية إلى درجة حرارتها (لدى ثبات حجمها).

ويمكن استنتاج قانون تشالز مباشرة من العلاقة (14) ؛ باعتبار أن الحجم ثابت نجد العلاقة التالية :

$$P/T = K_V \qquad (17)$$

تدعى العلاقة (17) بقانون تشارلز Charls ، الذي يمكن صياغته على النحو:

يتناسب ضغط عينة غازية طرداً مع درجة حرارتها ، مع ثبات حجمها.

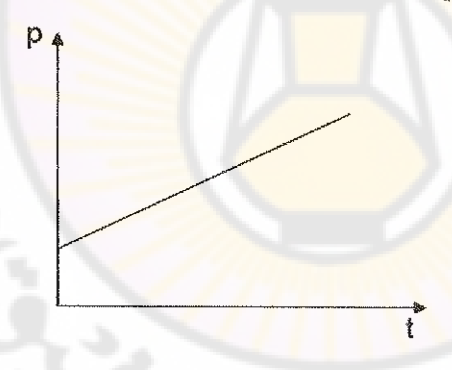
كما يمكن التعبير عن هذا القانون على نحوٍ آخر (مثلما الأمر بالنسبة لقانون غاي لوساك).

$$P = P_0(1 + \alpha_v t) \qquad (18)$$

حيث : α_v - معامل تغير الضغط بثبات الحجم.

ويمكن أن يُمثل قانون تشارلز بيانياً بشكله المعطى بالمعادلة (18) على النحو الموضّح في الشكل-3. في حين يكون التمثيل البياني للمعادلة (17) أيضاً مستقيم يمر من مبدأ الإحداثيات (قاطعه معدوم).

الشكل-3- التمثيل البياني لتابعية ضغط الغاز إلى درجة الحرارة.



يمكن إثبات التساوي بين معامل تغير الضغط بثبات الحجم α_v (في قانون تشالز) ومعامل التمدد الحجمي بثبات الضغط α_p (في قانون غاي لوساك) ، أي أن :

$$\alpha_p = \alpha_v \qquad (19)$$

تطبيق-6- باستخدام التطبيق-3 أوجد قيمة معامل تغير الضغط بثبات الحجم α_v.

الحـــــل :

انطلاقاً من العلاقة (19) : $\alpha_p = \alpha_v$

فإننا نجد من نتيجة التطبيق-3 أن :

$$\alpha_v = 3.57 x 10^{-3}\ {}^oC^{-1}$$

تطبيق-7- إذا كان الضغط الإبتدائي لغاز 101.3 kPa في درجة الحرارة 0^oC ، فكم يصبح ضغطه في الدرجة 100^oC ؟ علماً بأن $\alpha_v = 3.57 x 10^{-3}\ {}^oC^{-1}$.

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (18) : $P = P_0(1 + \alpha_v t)$

$$P = 101.3 \text{ x } 10^3 \text{ Pa } (1 + 3.57 x 10^{-3}\ {}^oC^{-1} \text{ x} 100^oC) = 361.641 \text{ x} 10^2 \text{ Pa}$$

تمرين-9- إذا ضغط غاز 20 kPa في درجة الحرارة 53^oC ، فما ضغطه في درجة الحرارة 0^oC ؟

2-5- معادلة الغازات العامة وقانون كلابيرون – مندليف

2.5. Ideal Gas Equation & Clapeyron Mendeleyv's Law

من أجل الحصول على معادلة الغازات العامة ننطلق من معادلة الحالة آخذين بعين الاعتبار كلاً من مفهومي فرضية أفوكادرو وعدد أفوكادرو. عندئذ يشار إلى الثابتة k برمز خاص هو R ، و يدعى حينئذ بثابت الغازات العامة.

وبذلك تصبح العلاقة (14) من أجل جزيئة غرامية واحدة لغاز على الشكل :

$$P.V/ T = R \qquad (20)$$

أو :

$$P.V = RT \qquad (21)$$

حيث : V – الحجم المولي للغاز المعني.

وباعتبار :

$$V = v/n \qquad (22)$$

ومن أجل n جزيئة غرامية (n مولاً) تصبح العلاقة (21) على النحو الآتي :

$$P.v = n.RT \qquad (23)$$

حيث : v حجم n جزيئة غرامية

تتعلق قيمة الثابت R بجملة الواحدات التي يقاس بها كل من P و v.

وبكتابة العلاقة (23) بدلالة R :

$$R = P.v / n.T \qquad (24)$$

فمثلاً نستطيع أن نحسب قيمة الثابتة R من أجل مول واحد من غاز في الشرطين النظاميين على النحو التالي :

$R = 1\ atm \times 22.4\ \ell / 1\ mol \times 273\ K = 0.082\ atm.\ell/mol.K$

$R = 760\ Tor \times 22.4\ \ell / 1\ mol \times 273\ K = 62.35\ Tor.\ell/mol.K$

$R = 101.3\times10^{3}\ Pa \times 22.4\times10^{-3}\ m^{3}/1\ mol \times 273\ K = 8.31\ J/mol.K$

وبشكلٍ عام ، فإنه :

من أجل n=1 mol ، وعندما يقدّر P بـــ atm و v بـــ ℓ ، فإن :

$R_1 = 0.082\ atm.\ell/mol.K$

ومن أجل n=1 mol ، وعندما يقدر P بـــ mm.Hg و v بـــ ℓ ، فإن:

$R_2 = 62.35\ Tor.\ell/mol.K$

ومن أجل n=1 mol ، وعندما يقدّر P بـــ Pa و v بـــ m^3 ، فإن :

$R_3 = 8.314\ Pa.m^{3}/mol.K$

ومن أجل n =1 mol ، وعندما يقدّر P بـــ Pa و v بـــ ℓ ، فإن :

$R_4 = 8.314\ kPa.\ell/mol.K$

ومن أجل n =1 mol ، وعندما يقدّر الجداء P.v بـــ J ، فإن :

$R_5 = 8.314\ J/mol.K$

ومن أجل n=1 mol ، وعندما يقدّر الجداء P.v بـــ cal ، فإن :

$R_6 = 1.987\ cal/mol.K$

ومن أجل n =1 mol ، وعندما يقدّر J بالجداء N.m ، فإن :

$R_7 = 8.314\ N.m/mol.K$

ويُلخّص الجدول الآتي قيم ثابت الغازات R وفق جمل الواحدات المعتمدة.

الجدول-1- قيم ثابت الغازات R وفق جمل الواحدات المعتمدة.

R	V	P	n
0.082 atm.ℓ/mol.K	ℓ	atm	1 mol
62.35 Tor.ℓ/mol.K	ℓ	mm.Hg	1 mol
8.314 Pa.m^3/mol.K	m^3	Pa	1 mol
8.314 kPa.ℓ/mol.K	ℓ	Pa	1 mol

R	P.v	n
8.314 J /mol.K	J	1 mol
1.987 cal/mol.K	Cal	1 mol
8.314 N.m/mol.K	J =N.m	1 mol

تطبيق-8- ينطلق لدى تفاعل كيميائي ($100\ cm^3$) من غاز تحت الشروط النظامية ما الحجم الذي يشغله الغاز المنطلق في الدرجة ($20\ ^oC$) والضغط (750 Tor).

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (13) بالشكل :

$$V_2 = V_1.(P_1/T_1).(T_2/P_2)$$

$$V_2 = 100cm^3(760\ mHg/273\ K).(293\ K/750\ mHg) = 108.76\ cm^3$$

تطبيق-9- أوجد عدد الجزيئات الغرامية والحقيقية لكمية من غاز مثالي موجودة في اسطوانة سعتها (60 ℓ) ويبلغ الضغط فيها (164 atm) في الدرجة (27 °C).

الحـــل :

بتطبيق العلاقة (17) بالشكل : $n = P.v/ RT$

$n=164\ atm \times 60\ \ell/0.082\ atm.\ell.mol^{-1}.K^{-1} \times (27+273)K = 400\ mol$

وبتطبيق العلاقة (1) من الفصل الرابع : $N = n.\ N_A$

$N = 400\ mol \times 6\times10^{23}\ mol^{-1} = 24\times10^{25}$

وهكذا نستنتج أن 60ℓ من الغاز المثالي تحوي 400 مولاً أو 24×10^{25} جزيئاً.

تطبيق-10 – احسب حجم مول واحد من بخار الماء في الدرجة (227 °C) وتحت الضغط (20.3 MPa).

الحـــل :

بتطيق المعادلة (17) بالشكل التالي : $V = (R.T)/P$

$V = (8.314\ Pa.m^3.\ mol^{-1}.K^{-1} \times 500\ K)/203\times10^6\ Pa = 20.48\ m^3$

تمرين-10- أيهما أكبر الحجم المولي للماء السائل أم الحجم المولي لبخار الماء أم الحجم المولي للماء الجليد ، ولماذا ؟

2-5-1- أشكال أخرى لمعادلة الغاز الكامل

2.5.1- Other Forms of Ideal Gas Equation

بتعريف العدد المولي n على النحو :

$$n = m / M \qquad (25)$$

حيث m كتلة المادة و M كتلتها الجزيئية (المولية) ؛ تصبح العلاقة (17) :

$$P.v = m.RT/M \qquad (26)$$

وبتعريف التركيز المولي C بالشكل :

$$C = n / v \qquad (27)$$

نجد أن المعادلة (23) تأخذ شكلاً جديداً بتعويض (27) فيها ، أي :

$$P = (n/v)RT \qquad (28)$$

$$P = C.RT \qquad (29)$$

وكذلك بتعريف الكثافة d بالشكل :

$$d = m / v \qquad (30)$$

نجد أن المعادلة (26) تأخذ الشكل الجديد التالي :

$$P.v = m.RT/M \qquad (31)$$

أو :

$$P = (m/v)(RT/M) \qquad (32)$$

أو :

$$P = d.RT/M \qquad (33)$$

وبتعريف الحجم النوعي على النحو التالي :

$$v_s = v / m \qquad (34)$$

تصبح العلاقة (27) على الشكل التالي :

$$P = RT/M.v_s \qquad (35)$$

$$v_s = RT/PM \qquad (36)$$

تطبيق-11- كم كيلو غراماً من الآزوت في زجاجة حجمها ($400\ \ell$) في درجة الحرارة (7^oC) وتحت الضغط ($5\ MPa$).

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (31) بالشكل : $m = P.v.M / RT$

$m=5x10^6\ N.m^2x4x10^{-3}m^3x28\ g.mol^{-1}/8.31\ N.m.mol^{-1}.K^{-1}\ x280\ K$

$m = 2.407\ x\ 10^3\ g = 2.407\ kg$

تطبيق-12- ما هو الحجم النوعي لغاز الآزوت السابق ؟

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (34) : $v_s = v / m$

$v_s = 400\ \ell /2.407\ kg = 166.18\ cm^3/g$

تطبيق-13- ما هو التركيز المولي لغاز في درجة الحرارة 27^0C وتحت الضغط $150\ kPa$.

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (29) بالشكل : $C = P/RT$

$C = 150\ x\ 10^3\ Pa / 8.314\ x\ 10^3\ Pa.\ell.mol^{-1}.K^{-1}\ x\ 300\ K$

$C = 0.060\ mol/\ell$

تطبيق-14- إذا كان الوزن الجزيئي للغاز السابق $28\ g/mol$ فكم تبلغ كثافته ؟

الحـــــل :

وجدنا أن التركيز المولي هو $C = 0.06$ مول لكل ليتر ، ومن ثمّ فإن كتلتهم هي:

$m = n.M = 0.06\ mol\ x\ 28\ g.mol^{-1} = 1.68\ g$

إن هذه الكتلة من الغاز موجودة في حجم 1ℓ أي أن كثافته $d = 1.68\ g/1\ell$

2-6- قانون دالتون في الضغوط الجزئية

2.6. Dalton's Law in Partial Pressure(1801)

يُعدّ العالم دالتون أول من درس الضغوط الجزئية للمحاليل الغازية. فمن المعلوم لدينا أن ضغط أي غاز يحدد مباشرة عبر قياسه بمقياس الضغط (المانومتر). ولكن إذا كان لدينا في وعاء مزيج غازي مؤلف من غازين (أو أكثر) ، فكيف لنا أن نحدد ضغط كل منهما بمقياس الضغط ؟!

هذا ما تصدى له العالم دالتون في مطلع القرن التاسع عشر ، وأجاب عنه.

يعرّف الضغط الجزئي لغاز في مزيجه على أنه :

الضغط الذي يحدثه هذا الغاز على جدران الوعاء ، فيما لو شغل لوحده كامل حجم الوعاء (مع ثبات الحرارة).

وبناءً عليه فقد استنتج دالتون أن الضغط الكلي لمزيج غازي يساوي مجموع الضغوط الجزئية لجميع مكوناته ؛ أي :

$$P = \sum p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots\ldots\ldots \qquad (37)$$

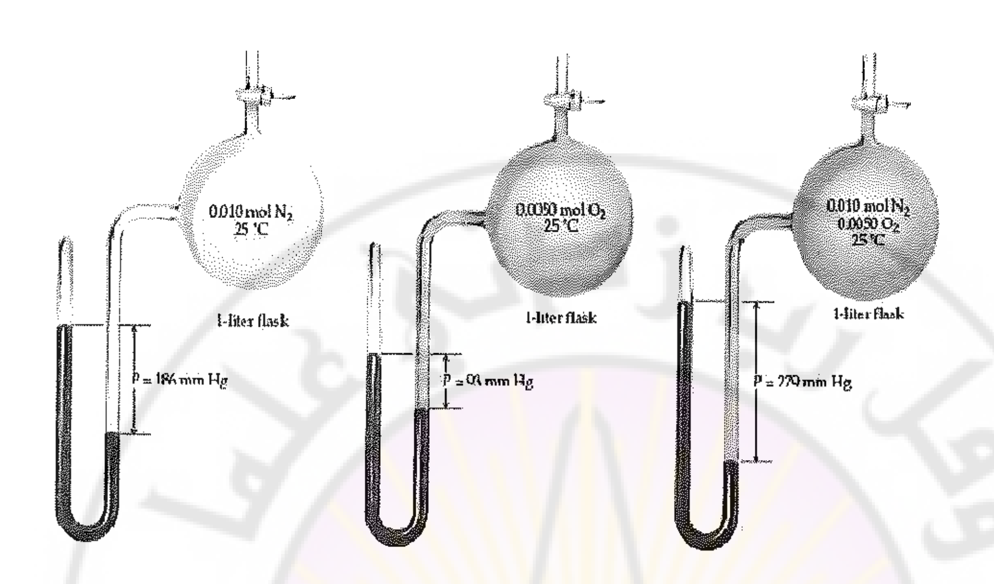
ويوضّح الشكل-4 حالة مزيج غازي مؤلف من غازي الآزوت والأوكسجين في درجة حرارة الغرفة (25^oC).

نرى على يسار الشكل ووسطه قارورة بسعة 1ℓ تحوي 0.010 mol من غاز N_2 في الدرجة 25^oC وتمارس ضغطاً 186 Torr ، 0.0050 mol من غاز O_2 في قارورة بسعة 1ℓ في الدرجة 25^oC وتمارس ضغطاً 93 Torr.

وبتطبيق معادلة الغاز الكامل على كل مكون من مكونات المزيج الغازي ، وبجمع المعادلات طرفا إلى طرف نجد أن :

$$v \,.\, \sum p_i = RT \,.\, \sum n_i \qquad (38)$$

لشكل-4- قانون دالتون.



وعلى يمين الشكل يمزج الغازان N_2 و O_2 في ذات القارورة ذات السعة 1ℓ وفي الدرجة 25^oC. والضغط الكلي 279 Torr هو مجموع ضغطي كلٍ من الغازين ، فيما لو كان منهما لوحده في القارورة.

وبتعريف الكسر المولي (Mole Fraction) على الشكل :

$$X_i = n_i / \sum n_i \qquad (39)$$

نستنتج أن الضغط الجزئي لأحد المكونات الغازية يعطى بدلالة الضغط الكلي للمزيج الغازي على النحو التالي :

$$p_i = X_i \,.P \qquad (40)$$

ويبيّن الجدول-2 النسبة المئوية المولية لمكوّنات هواء الجو الجاف (أي الهواء الخالي من الرطوبة : بخار الماء).

الجدول-2-مكوّنات هواء الجو الجاف(الكتلة المولية الوسطية للهواء الجاف 28.96 g/mol).

المكوّن	الكتلة المولية	النسبة المولية %	الضغط الجزئي (atm)
N_2	28.01	78.084	0.78084
O_2	32.00	20.946	0.20946
CO_2	44.01	0.033	0.00033
Ar	39.95	0.934	0.00934

تطبيق-15- احسب الكسر المولي لغاز الأوكسجين عند سطح البحر علماً بأن ضغطه الجزئي 0.20946 atm .

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (40) : $p_i = X_i .P \rightarrow X_i = p_i/ P$

$X_i = 0.20946\ atm/1\ atm = 0.20946$

تطبيق-16- في وعاء سعته $500\ cm^3$ أدخل $125\ cm^3$ من غاز أول موجود تحت ضغط 0.8 atm ، ثم أدخل $150\ cm^3$ من غازٍ ثانٍ موجود تحت ضغط 0.5 atm ؛ والمطلوب : احسب الضغط الكلي للمزيج الغازي في الوعاء.

الحـــــل :

أولاً بتطبيق قانون بويل-ماريوط على الغازين الأولين عندما يصبحان في الحجم الجديد (وكل على حدة) يكون لدينا :

$P'_A = P_A.(V_A/V) = 0.8\ atm.(125\ cm^3/500\ cm^3) = 0.20\ atm$

$P'_B = P_B.(V_B/V) = 0.5\ atm.(150\ cm^3/500\ cm^3) = 0.15\ atm$

ثم نطبق قانون دالتون في الضغوط الجزئية :

$P = P'_A + P'_B = 0.20\ atm + 0.15\ atm$

تمرين-**11**- كيف يتغير الكسر المولي لغاز الأوكسجين في التطبيق-9 بالحالتين التاليتين : أ- على ارتفاع قمة جبل شاهق ؟ ب- في أعماق وادٍ سحيق ؟

تمرين- 12- أدخل إلى صندوق حجمه $1\ m^3$ ثلاثة غازات على التوالي : الأول غاز الآزوت وكميته 520 g والثاني غاز الهليوم وكميته 400 g والثالث غاز الهيدروجين وكميته 400 g والمطلوب:

1ً- ما هي الكسور المولية لتلك الغازات ؟

2ً- إذا كان الضغط الكلي داخل الصندوق ثلاثة أمثال الضغط الجوي النظامي فأوجد الضغط الجزئي لكل غاز.

3ً- ما هي كثافات الغازات داخل الصندوق ، وما هي تراكيزها المولية.

2-7- قانون غراهام في انتشار الغازات

2.7 . Diffusion of Gases & Graham's Law(1829)

درس العالم غراهام ظاهرة انتشار الغازات السريعة جداً (بشكل ملفت للنظر مقارنة مع غيرها من حالات المادة).

ينص قانون غراهام على أن : سرعة انتشار الغاز تتناسب عكساً مع الجذر التربيعي لكتلته المولية أو كثافته ؛ وبتعبير آخر فإن زمن انتشار الغاز يتناسب طرداً مع الجذر التربيعي لكثافته أو كتلته المولية.

$$S = K/M^{1/2} \rightarrow S_1/S_2 = M_2^{1/2}/M_1^{1/2} = d_2^{1/2}/d_1^{1/2} \qquad (41)$$

ومن الناحية العملية يكون من الصعب بمكان قياس سرعة انتشار الغاز ، ويُستعاض عنها قياس زمن انتشار الغاز ؛ وذلك باستخدام ميقاتية زمنية.

$$t = K.M^{1/2} \rightarrow t_2/t_1 = M_2^{1/2}/M_1^{1/2} = d_2^{1/2}/d_1^{1/2} \qquad (42)$$

لقد استطاع العالم Aston حوالي عام 1925 من فصل نظيري اليورانيوم ^{235}U و ^{238}U باستخدام قانون غراهام ؛ وذلك بتحويلهما إلى سداسي فلور اليورانيوم UF_6 الذين يكونان بشكل غازي. وبعد ذلك يسمح للمزيج الغازي

المتواجد في وعاء مغلق بإحكام بالانفلات عبر ثقب ، حيث ينتشر أولاً الغاز الأخف ($^{235}UF_6$) ويبقى الغاز الثاني ($^{238}UF_6$) في الوعاء.

وأخيراً يرجع سداسي فلور اليورانيوم (بتفكيكه) بشكليه النظير ^{235}U والنظير ^{238}U ، وبذلك نكون قد فصلنا نظيري اليورانيوم.

تطبيق-**17**- إذا كانت سرعة انتشار غاز الميتان 1600 km/h فكم تكون سرعة انتشار غاز ثنائي أكسيد الكربون ؟

الحـــــل :

بتطبيق علاقة قانون غراهام على الشكل الآتي : $S_2 = S_1 . (M_1/ M_2)^{1/2}$

نجد : $S_2 = 1600\ kmh^{-1}.(16/44)^{1/2} = 964.8\ kmh^{-1}$

تطبيق-**18**- يُعتبر غاز الهيدروجين أخف الغازات على الإطلاق ، أوجد سرعته بالنسبة لغازي الميتان وثنائي أكسيد الكربون على التوالي الواردين بالتطبيق السابق.

الحـــــل :

بتطبيق علاقة قانون غراهام على الشكل التالي :

1َ- بالنسبة لغاز الميتان : $S_{H2} = S_{CH4} . (M_{CH4}/ M_{H2})^{1/2}$

$S_{H2} = 1600\ kmh^{-1}.(16/2)^{1/2} = 4525.5\ kmh^{-1}$

2َ- بالنسبة لغاز CO_2 : $S_{H2} = S_{CO2} . (M_{CO2}/ M_{H2})^{1/2}$

$S_{H2} = 964.8\ kmh^{-1}.(44/2)^{1/2} = 4525.3\ kmh^{-1}$

تمرين-**13**- ما هي كثافة كلا الغازين السابقين : الميتان وثنائي أكسيد الكربون؟

تمرين-**14**- أيهما أسرع غاز النشادر أم غاز الكلور؟ وبكم مرة ؟

تمرين-15- رتب الغازات التالية بحسب سرعة كلٍ منها من الأعلى إلى الأدنى :

. H_2, He, Cl_2, Br_2, CO, O_3, SO_3, H_2S, PCl_3, NH_3

3- معادلة الغاز المتفكك حرارياً

3. Equation of a Thermal Decomposed Gas

تعاني بعض الغازات من التفكك لدى ارتفاع درجة حرارتها ، ومثال ذلك رباعي أكسيد الآزوت الذي يتفكك بارتفاع درجة حرارته على النحو :

$$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2 \qquad (43)$$

$$t_o: \quad n_o \qquad 0$$

$$t: \quad (1-\alpha)n_o \qquad \nu.\alpha.n_o$$

ويكون عدد الجزيئات الكلية أثناء التوازن :

$$n = \sum n_i = (1-\alpha)n_o + \nu\alpha n_o = [1+(\nu-1)\ \alpha\ ]\ n_o \qquad (44)$$

وبتعويض (44) في العلاقة (23) نجد أن :

$$P.v = [1 + (\nu - 1)\ \alpha\ ]\ n_o\ .\ RT \qquad (45)$$

ومن أجل الحالة الخاصة لتفكك رباعي أكسيد الأزوت $(\nu = 2)$ ، يكون لدينا :

$$P.v = (\ 1 + \alpha\ ).n_o.RT \qquad (46)$$

تطبيق-19- يتفكك 8 g من N_2O_4 في 1ℓ تحت الدرجة 227^0C والضغط 2 atm والمطلوب : 1ً- احسب درجة التفكك.

2ً- ما هي كثافة هذا الغاز؟

3ً- وما هو تركيزه المولي؟

الحـــل :

1ً- من العلاقة (44) نجد أن : $1 + \alpha = n_o.RT/ P.v$

وبالتالي فإن : $\alpha = n_o.RT/ P.v - 1$

وبتعويض القيم العددية يكون :

$\alpha = [(8g/92g.mol^{-1})x0.082atm.\ell.\ mol^{-1}.K^{-1}x(227+273)K\ /2atm\ x\ 1\ell]$

أي أن درجة التفكك تبلغ هنا 78% : $\alpha = 0.78$

2- تعطى الكثافة بالعلاقة : $d = m/v$

وبالتعويض نجد أن : $d = 8g/1\ell = 8\ g.\ell^{-1}$

3- يعطى التركيز بالعلاقة : $C = n/v = 0.087mol/1\ell = 0.087\ mol.\ell^{-1}$

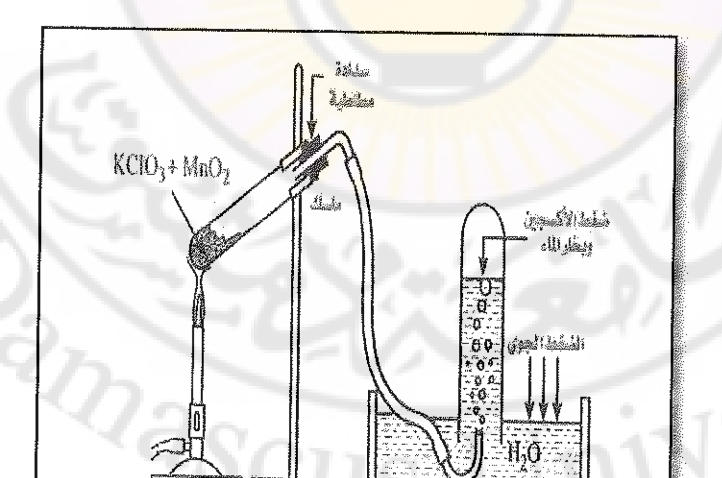
وبالتعويض نجد أن : $C = 0.087mol/1\ell = 0.087\ mol.\ell^{-1}$

تمرين-16- ما هي الكمية المتفككة من رباعي أكسيد الآزوت غاز N_2O_4 المتواجد في وعاء سعته 2ℓ تحت الضغط 2 atm وفي درجة الحرارة 500K .

4- تجميع الغازات فوق الماء 4- Collection Of Gases Over Water

كثيراً ما تجمع الغازات التي تحضّر في المختبر بطريقة إزاحة الماء في أنبوب منكّس في حوض ماء ، كما هو موضح في الشكل-5 الآتي. وكمثال على ذلك ، نأخذ تجربة استحضار غاز الأكسجين المنطلق من عملية تفكك كلورات البوتاسيوم – $KClO_3$ بتسخينها بوجود أكسيد المنغنيز كحفاز.

الشكل-5- تجميع الغاز بطريقة الإزاحة.



إن الغاز الذي يُجمع بهذه الطريقة يصبح خليطاً ملوثاً ببخار الماء الذي يتبخر داخل الأنبوب المنكس داخل حوض الماء.

هكذا يكون لدينا مزيج مؤلّف من الغاز المجمّع وبخار الماء المتبخر. وتمارس جزيئات الماء ضغطاً خاصاً بها يدعى بضغط بخار الماء. ويعتمد ضغط بخار الماء على درجة الحرارة التي يتواجد فيها الماء السائل. ويسهم ضغط بخار الماء p_v والضغط الذي يحدثه الغاز المجمّع p_g في الضغط الكلي P_t ، بحيث:

$$P_t = p_g + p_v \qquad (47)$$

وإذا كان مستوى الماء واحداً داخل أنبوب التجميع وخارجه ، كما هو موضح في الشكل-5 ، فإن الضغط داخل الأنبوب يجب أن يكون مساوياً للضغط الخارجي P_t (الضغط الجوي).

وبذلك يكون الضغط الجزئي للغاز النقي p_g :

$$p_g = P_t - p_v \qquad (48)$$

ويمكن تحديد الضغط الجوي P_t بقياسه مباشرة بمقياس البارومتر. أما ضغط بخار الماء p_v فنحصل عليه من الجداول الفيزيائية.

تطبيق-20- قام طالب بتوليد غاز الأوكسجين في المختبر (بتسخين كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ وبوجود أكسيد المنغنيز) وذلك بالأسلوب الموضح في الشكل-5. وقد تمّ تجميع غاز الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة (25^0C) إلى أن أصبح مستويا الماء داخل الأنبوب وخارجه متساويان . وإذا كان حجم الغاز المجمّع ($245 \ cm^3$) والضغط الجوي ($98.5 \ kPa$) فالمطلوب :

أ- ما هو الضغط الجزئي لغاز الأوكسجين في مزيج الغاز الرطب في الدرجة (25^0C)؟ ب- ما هو حجم الأوكسجين الجاف في الشرطين النظاميين ؟

الحـــــل :

أ- بتطبيق العلاقة (46) : $p_g = P_t - p_v$

وبأخذ قيمة p_v من الجداول الفيزيائية نجد :

$$p_g = 98.5 \text{ kPa} - 3.2 \text{ kPa} = 95.3 \text{ kPa}$$

بتطبيق معادلة الحالة : $(P_0V_0/T_0) = (PV/T)$

على الشكل : $V_0 = V.(P/P_0).(T_0/T)$

$$V_0 = 250 \text{ cm}^3 x(98.5 \text{ kPa}/101.3 \text{ kPa}).(273 \text{ K}/298 \text{ K})$$

$$V_0 = 222.7 \text{ cm}^3$$

تمرين-17- خزان سعته 10 m^3 يحتوي على الهيدروجين في الدرجة 22^oC وتحت الضغط 100 kPa . يُسخن هذا الخزان بثبات الضغط فيه ، حيث يُجمّع 140 ℓ من الهيدروجين فوق الماء ؛ وباعتبار أن ضغط بخار الماء 2.64 kPa المطلوب: ما هي درجة الحرارة النهائية في الخزان ؟

5- درجة الحرارة الحرجة 5- Critical Temperature

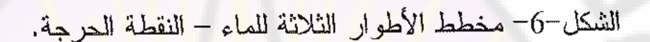
درجة الحرارة الحرجة – Critical Temperature أو النقطة الحرجة– Critical point في الكيمياء هي درجة الحرارة التي تتساوى عندها خواص السائل و خواص بخاره حيث يضيع السطح الفاصل بينهما.

فعند زيادة درجة حرارة سائل يحدث توازن لمعدل التبخر مع الضغط. وعندما نزيد درجة حرارة السائل يبدأ بالغليان عند درجة حرارة معينة (100^oC للماء عند الضغط الجوي).

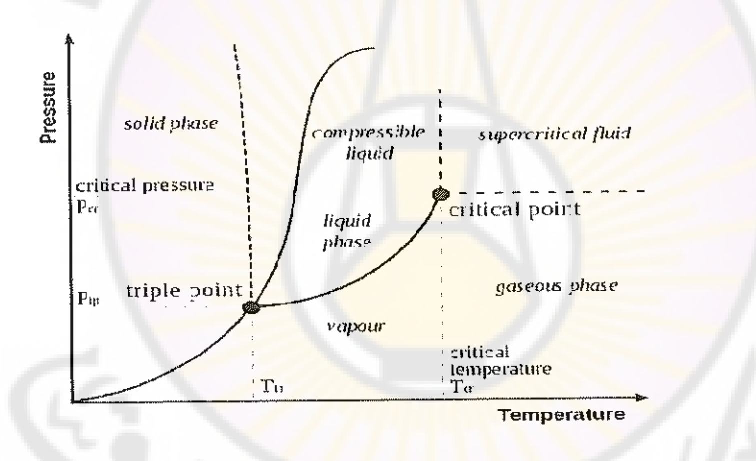
فإذا زدنا الضغط ارتفعت درجة الغليان أيضا ويكون لدينا خلال تلك العملية طوران للمادة : الطور السائل والطور الغازي. تتميز النقطة الحرجة بأنها درجة الحرارة (والضغط) الحرجين التي يتلاشى عندها الفرق بين الطورين ، وتصبح المادة في حالة وسطية بين السائل وبخاره ، يسمى السائل فوق تلك النقطة الحرجة بسائل فوق حرج Supercritical fluid.

يبين الشكل-6 رسماً بيانياً لثلاثة أطوار للماء : الحالة السائلة أعلى إلى اليمين والحالة الغازية بخار أسفل ، والحالة الصلبة ثلج (أو جليد) أعلى إلى اليسار. ويبين المخطط تحول تلك الحالات من واحدة إلى أخرى تحت تأثير درجة الحرارة (المحور الأفقي) والضغط (المحور العمودي) ، وذلك باعتبار أن الحجم ثابت لا يتغير.

يمثل الخط الأزرق غليان الماء وتحوّله إلى بخار ، حيث تكون الحالتان موجودتين كالمعتاد ومنفصلتين. بارتفاع الضغط ترتفع درجة حرارة الغليان وبالعكس عندما ينخفض الضغط تنخفض تبعاً لذلك درجة الغليان.



الشكل-6- مخطط الأطوار الثلاثة للماء – النقطة الحرجة.



وطالما نتحرك على الخط الأزرق يكون لدينا حالتان ماء سائل وبخارالماء في حالة توازن ؛ أي ماء يغلي وفوقه بخار ساخن يتبخر بمعدل معين.

ومع استمرار رفع الضغط ترتفع بالتالي درجة الغليان حتى نصل إلى نقطة تسمى النقطة الحرجة (critical point) ، وعندها نصل إلى حالة لا يكون فيها الماء سائلاً ولا بخاراً ، بل هي حالة تجمع بين الاثنين في خليط مشبع من الماء والبخار عالي الضغط والحرارة.

وتبلغ النقطة الحرجة للماء عند درجة حرارة 374°C أي 647 K ؛ وتتسم تلك النقطة أيضا بضغط حرج ، يبلغ من أجل الماء 218 atm. في مخطط الطور (انظر الشكل-6) لا يمثل الخط الأخضر حالة الماء وإنما يمثل موادّ أخرى غير الماء. ولكن الخط الأخضر المنقط يمثل حالات التوازن بين طور الماء السائل وطور الثلج عند درجات حرارة وضغوط مختلفة.

الضغط الحرج critical pressure هو ضغط التبخر عند درجة الحرارة الحرجة. في الشكل الموضح هي النقطة الحمراء عند نهاية الخط الأزرق. تسمى الحالة فوق تلك النقطة سائل فوق حرج supercritical fluid . والحجم الجزيئي الحرج هو حجم مول واحد من المادة عند درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج.

تختلف الخواص الحرجة من مادة لأخرى ، كما في حالة نقطة التبخر ونقطة التجمد للماء. تعطى الخواص الحرجة للعديد من المواد النقية في جداول خاصة. ومن أجل الحصول على الخواص الحرجة لخلائط مختلفة نحتاج إلى اختبارات مخبرية إضافية.

تعرّف درجة الحرارة الحرجة t_{cr} على أنها درجة الحرارة التي تكون من أجلها قوى التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز أضعف ما يمكن. وبتعبير آخر فإن درجة الحرارة الحرجة هي درجة الحرارة التي لا يمكن للمادة أن تتواجد بعدها إلا بالحالة الغازية ؛ فعلى سبيل المثال تكون درجة الحرارة الحرجة للماء 374°C. وهذا يعني أنه اعتباراً من هذه الدرجة لا يمكن أن نجد الماء إلا في حالته الغازية ؛ وذلك بغض النظر عن الضغط المطبق.

ومن جهة أخرى فإن درجة الحرارة الحرجة تعبّر عن مدى قوى التجاذب بين جزيئات المادة. فدرجة الحرارة الحرجة للماء 374°C تدلّ على أن قوى

التجاذب بين جزيئات الماء المستقطبة كبيرة جداً ، بحيث أن الماء السائل يتكوّن فقط حتى قبيل الدرجة $374^{o}C$ وبعد هذه الدرجة لا وجود له.

وتكون درجة الحرارة الحرجة لغاز ثنائي أكسيد الكبريت $157^{o}C$ ؛ وهذا يعني أن قوى التجاذب بين جزيئات غاز SO_2 أقل من قوى التجاذب بين جزيئات السائل H_2O. في حين تبلغ درجة الحرارة الحرجة لغاز الهليوم $267^{o}C$ –. وهذا يعني أن قوى التجاذب بين جزيئات الهليوم – He تكون ضعيفة ، على نحوٍ يجعل من المستحيل الحصول على الهليوم السائل في درجة حرارة أعلى من 5.3 K (أي $267^{o}C$ –).

6– تمييع الغازات 6. Liquefaction of Gases

درجة الحرارة الحرجة هي أعلى درجة من درجات الحرارة يمكن فيها تحوّل الغاز إلى سائل بمجرد ضغطه. وبتعبير آخر ، فهي درجة الحرارة العليا التي يتعذر عند تجاوزها إسالة الغاز مهما يبلغ ضغطه.

كان الفيزيائي الإيرلندي T. Andrews أول من أدرك أن جميع الغازات قابلة للإسالة. فقد قرر عام 1869 أن لكل غاز درجة الحرارة عليا يستحيل بعدها إسالته بالضغط في حين يمكن تحت ضغط معين وعند تلك الدرجة من الحرارة بالذات تحويل هذا الغاز إلى سائل.

تأتي أهمية تمييع (أو إسالة) الغاز في الواقع من أجل تصغير حجمه في عمليات حفظه ونقله والتعامل معه في جميع الأمور التطبيقية. ومن الملاحظ تجريبياً أن المواد التي تملك درجات حرارة حرجة مرتفعة تكون سهلة التميّع. في حين يجب تبريد المواد التي درجات حرارتها الحرجة منخفضة قبل تمييعها. فلا يمكن مثلاً تمييع غاز الأوكسجين في درجة حرارة الغرفة

(25°C) وإنما يُبرّد قبل ذلك إلى درجة الحرارة 119°C –. وهكذا فإنه يُلجأ من أجل تبريد الغازات لدرجات منخفضة جداً من الحرارة إلى ضغطها ثم تركها تتمدد دافعة أمامها مكبساً ، أو تتمدد إلى منطقة ذات ضغط منخفض.

ويتمّ تمييع الغازات بطريقة التبريد بإحدى طريقتين :

I – بتمدد الغاز دافعاً أمامه مكبساً ، أو

II – بتمدد الغاز من دون دفعٍ لمكبس.

• فعندما يتمدد الغاز دافعاً أمامه مكبساً ، فإن الغاز بذلك يقوم بعمل. وتأتي الطاقة اللازمة للقيام بهذا العمل من الطاقة الحركية لجزيئات الغاز. الأمر الذي يؤدي إلى انخفاض الطاقة الحركية لجزيئات الغاز ، وهذا بدوره يؤدي إلى انخفاض درجة حرارة الغاز (قانون مكسويل) وبالتالي حدوث التبريد.

•• وعندما يتمّ تمدد الغاز من دون دفعٍ لمكبس ، أي حدوث التمدد دونما مصاحبة لإنتاج عمل ؛ كالذي يحصل لدى انتقال الغاز المضغوط من حجرة أولى ذات ضغط إلى حجرة ثانية مخلاة وذلك عبر فتحة في الحاجز الذي يفصل بين الحجرتين. وحينئذ تقوم جزيئات الغاز المتسربة بصرف عمل للتغلب على قوى التجاذب الكائنة فيما بينها ؛ وتصرف الطاقة اللازمة لذلك من الطاقة الحركية للجزيئات ، وبذلك تنخفض درجة حرارة الغاز ، وهذا ما يُدّل عليه بوضع ميزان حرارة ملائم في مجرى الغاز المتسرب.

ملاحظة – إذا ما تابعنا تبريد الغازات المميعة في درجات حرارة أخفض فإنها تبدأ بالغليان !

وباستمرار التبريد فإنها تتجمد (أي أنها تتحول إلى الحالة الصلبة). فعلى سبيل المثال ، يغلى غاز الهيدروجين عند الدرجة 252.7°C – ، ويتميع (يُسال) في درجة الحرارة 259.2°C –.



الفصل الثامن : النظرية الحركية الجزيئية للغازات

Chapter-8 : Kinetic-Molecular Theory of Gases

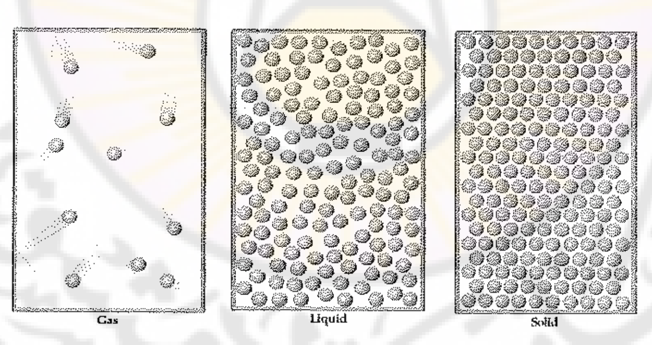
1- النظرية الحركية الجزيئية للمادة 1- Kinetic-Molecular Theory

تعدّ النظرية الحركية إحدى النظريات التي تساعدنا في فهم الخواص الفيزيائية للأجسام الصلبة والسائلة والغازية وتفسيرها. ووفقاً لهذه النظرية فإن جميع المواد تتألف من جسيمات (دقائق) -Particles لا متناهية في الصغر (صغيرة إلى حدٍ كبير) تمثلها الجزيئات -Molecules والذرات -Atoms ؛ وتكون في حالة حركة دائمة وثابتة.

I- ففي حالة الجسم الصلب :

تتراص الجسيمات متقاربة لبعضها بعضاً في مشهد منتظم ومنسق انظر الشكل-1-أ.

الشكل-1- البنية الداخلية لحالا ت المادة.



تهتز الجسيمات (المكوّنة للحالة المادية) ذهاباً وإياباً حول مواضعها ، ولكن نادراً ما يخترق أي جسيم في المادة أمام جيرانه ليصبح على تماس بمجموعة جديدة من الجسيمات ، لأن الجسيمات متراصة بإحكام شديد. وفي مثل هذا الترتيب المنتظم يكون الجسم الصلب متماسكاً صلداً وثابت الحجم.

II- وفي الحالة الغازية :

تكون الجسيمات (الغازات عموماً) المكونة للغازات بعيدة من بعضها وتتحرك بسرعة كبيرة (حيث تبلغ السرعة الوسطية لجزيء الهواء في درجة حرارة الغرفة على سبيل المثال حوالي $450\ m.s^{-1}$ ، أي أنها تزيد عن 1600 km/h). فالدقيقة تضرب الأخرى بين الحين والآخر من دون أن تنخفض سرعة انتشار الغاز على نحوٍ ملحوظ ولكن في معظم الوقت تكون كل دقيقة مستقلة نوعاً ما عن الدقائق الأخرى المجاورة لها. وتتطاير الدقائق لتملأ أي وعاء تكون فيه ؛ وهكذا فإن الغاز لا يملك شكلاً أو حجماً ثابتاً. وتتحرك الذرات أو الجزيئات سريعاً عبر مسافات أكبر من حجوم الذرات أو الجزيئات ذاتها ، وتنشأ تفاعلات بينية صغيرة فيما بينها ، كما يتضح من الشكل-1جـ.

تؤدي عملية التبريد أو الضغط (أو كلتاهما) إلى تحول الغازات إلى سوائل. وعندئذ تصبح الذرات أو الجزيئات أكثر قرباً فيما بينها ، بحيث يزداد تفاعلها وتأثيرها على بعضها. وبمتابعة التبريد يتحوّل السائل إلى صلب ؛ لتصبح الجسيمات أقرب إلى بعضها بعضاً وتقيّد (على الأغلب) كلياً إلى مواقع محددة وتترتب عندئذ بدرجة عالية من الانتظام.

III- أما في الحالة السائلة :

تعدّ خواص الحالة السائلة الوسط بين الحالتين السابقتين الصلبة والغازية. ويمكن للنظرية الحركية الجزيئية للمادة أن تستخدم أيضاً لتفسير خواص السوائل ، كما هو موضّح في الشكل-1-ب.

السوائل والغازات هي موائع ، لأن الذرات والجزيئات تترتب اعتباطياً إلى حدّ ما ، ويختلف عن الأساليب المنتظمة في الأجسام الصلبة.

ولا تقتصر تلك الدقائق على مواضع محددة ، وإنما يمكن أن تتحرك الواحدة منها أمام الأخرى. ولأن هذه الدقائق متباعدة فيما بينها ، نوعاً ما ، في السوائل مما هو عليه الأمر في الأجسام الصلبة ؛ فإن الحجم يكون أكبر قليلاً. وبذلك لا تذهب أي دقيقة بعيداً جداً من دون أن تنفجر في أخرى ؛ فالدقائق في السوائل تتفاعل مع بعضها باستمرار.

2- أسس النظرية الجزيئية للغازات

2- Bases of Molecular Theory of Gases

تقوم النظرية الحركية على الملاحظات التجريبية لما يسمى بالحركة البراونية ، التي تشاهد من خلال دقائق الغبار المعلقة بالهواء. الحركة البراونية هي حركة عشوائية سريعة تقوم بها الدقائق الصغيرة المعلقة في غاز أو سائل ؛ وتزداد عنفاً واضطراباً بارتفاع درجة الحرارة.

تقوم النظرية الحركية للغازات على الأسس الأربعة التالية :

أ – تتألف الغازات من جزيئات لا متناهية في الصغر، وبعيدة بعضها.

ب– لا توجد قوى تأثير متبادل بين جزيئات الغاز.

ج– تتحرك جزيئات الغاز بحركة سريعة وعشوائية ، بافتراض عدم وجود ضياع بالطاقة الحركية.

د– تملك الجزيئات الغازية سرعاً مختلفة وطاقات حركية مختلفة ، إلا أن طاقتها الحركية الوسطية تتناسب طرداً ودرجة حرارتها المطلقة ؛ أي :

$$E_c = (3/2)\, kT \qquad (1)$$

تعرف العلاقة (1) بقانون مكسويل في الطاقة. وتعني أن الطاقة الحركية للجزيء المادي تتناسب ودرجة الحرارة المطلقة.

حيث : K ثابت بولتزمان ، وتساوي : $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K

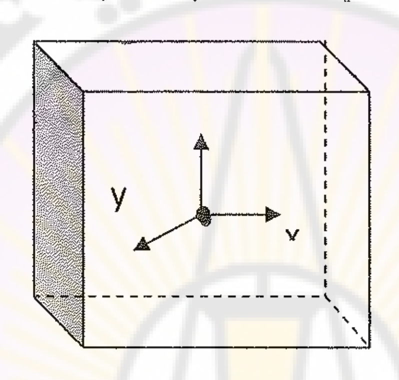
2-1- ضغط الغاز الكامل في النظرية الجزيئية للغازات

2.1- Pressure of Ideal Gas in the Molecular Theory

لنفرض أن مولاً من الغاز المثالي المدروس يتواجد في إناء على شكل مكعب طول ضلعه ℓ. ومن المعلوم أن ضغط الغاز ينتج عن تصادم جزيئاته المتحركة عشوائياً وسريع مع جدران الإناء الذي يحوي الغاز.

وبإجراء المحاكمة المنطقية التالية الموضحة في الشكل-1؛ يمكن القول بأن :

الشكل-1- التمثيل التخطيطي لحركة الجزيء الغازي داخل الصندوق المكعب.



ضغط الغاز الكامل يتناسب طرداً مع :

I- عدد الاصطدامات الجزيئية على واحدة السطح من جدران المكعب في واحدة الزمن.

II- تغيّر كمية حركة كل اصطدام يقوم به جزيء من جزيئات الغاز.

وهكذا فإن :

الضغط داخل الصندوق=عدد الاصطدامات الجزيئية×تغير حركة كل اصطدام

$$P = \alpha \ . \ \beta \qquad (2)$$

ولإيجاد قيمتي المقدارين α و β نفرض أن عدد أفوكادرو N من الجزيئات الغازية الحقيقية موجودة داخل المكعب ذي الحجم ℓ^3. ولتسهيل المعالجة فإننا نركز الاهتمام على جزيء واحد فقط كتلته m وسرعته الوسطية S ؛ ونقوم بتحليل حركة هذا الجزيء في الصندوق إلى ثلاث مركبات وفق محاور إحداثية ثلاثية (X, Y, Z).

وبناءً على ما تقدم ، يمكن القول إن عدد الجزيئات المتحركة وفق كل محور من المحاور الثلاثة يساوي بشكل احتمالي إلى ثلث الأصلية الموجودة داخل المكعب ، أي (N/3). ويقطع الجزيء المتحرك خلال اصطدامين متعاقبين لنفس الجدار مسافة قدرها (2ℓ). ولما كانت سرعة الجزيء الوسطية S بواحدة (cm/s) فتكون المسافة التي يقطعها هذا الجزيء في الثانية الواحدة تساوي S بواحدة (cm) أيضاً. وهكذا فإن الجزيء سيصطدم مع الجدار ذاته ($S/2\ell$) مرة في الثانية. وسيكون عدد الاصطدامات لجميع الجزيئات التي تتحرك وفق نفس الاتجاه (كالمحور X مثلاً) وخلال ثانية واحدة مساوياً :

$$(N/3) . (S/2\ell)$$

ولما كانت مساحة سطح جدار المكعب هي ℓ^2 ، فإن عدد الاصطدامات على واحدة المساحة ($1\ cm^2$) من سطح الجدار في الثانية الواحدة يساوي :

$$(1/\ell^2). (N/3). (S/2\ell)$$

وهكذا فإن :

عدد الاصطدامات الجزيئية على واحدة السطح في واحدة الزمن يساوي :

$$\alpha = N.S/6V \qquad (3)$$

ومن ناحية أخرى ، فإن تغير كمية الحركة بعد الاصطدام الواحد للجزيء مع الجدار يساوي :

$$\Delta(mS) = mS - (-mS) = 2mS$$

وبالتالي فإن :

$$\beta = 2m.S \qquad (4)$$

والآن بتعويض العلاقتين (4) و (3) في العلاقة (2) نجد أن :

$$P = NmS^2/3V \qquad (5)$$

حيث : N عدد الجزيئات الغازية و m كتلة الجزيء الواحد و S سرعته.

تعطي العلاقة (5) عبارة ضغط الغاز الكامل في النظرية الحركية الجزيئية.

3- معادلة الغاز الكامل من النظرية الجزيئية للغازات

3. Equation of Ideal Gas in the Molecular Theory of Gases

يمكن الحصول على معادلة الغازات انطلاقاً من معادلة الغازات الكاملة على النحو التالي :

بضرب بسط ومقام العلاقة (5) بـــ 2 يكون لدينا :

$$P = (2N_A/3V) . (mS^2/2) \qquad (6)$$

ونعلم أن :

$$E_c = (1/2)\, mS^2 = (3/2)\, kT \qquad (7)$$

وبتعويض العلاقة (7) في (6) نجد :

$$P = (2N_A/3V).(3kT/2) \qquad (8)$$

ومنه :

$$P.V = N_A k.T \qquad (9)$$

حيث : N_A عدد افوكادرو ، و R ثابتة الغازات ، و k ثابت بولتزمان.

ولكن :

$$R = N_A.k \qquad (10)$$

وبتعويض (10) في (9) نجد أخيراً :

$$P.V = R.T \qquad (11)$$

وهي معادلة الغاز الكامل التي وجدناها سابقاً.

3-1- سرعة الغاز الكامل — 3.1- Rate of Ideal Gas

انطلاقاً من تعريف الطاقة الحركية في الميكانيك :

$$E_c = (1/2)\ mS^2 \qquad (12)$$

وبمساواة العلاقة (1) من علاقة مكسويل مع العلاقة (12) :

$$E_c = (3/2)\ kT = (1/2)\ mS^2 \qquad (13)$$

نستنتج أن سرعة انتشار الغاز تعطى بالعلاقة :

$$S = (3kT/m)^{1/2} \qquad (14)$$

ولدينا :

$$M = N_A.m \qquad (15)$$

وبتعويض كل من (15) و (6) في (14) نجد :

$$S = (3kT.N_A/m.N_A)^{1/2} \qquad (16)$$

أو :

$$S = (3RT/M)^{1/2} \qquad (17)$$

وبمقارنة العلاقة (15) بقانون غراهام ، نستنتج قيمة الثابتة K :

$$K = (3k.T)^{1/2} \qquad (18)$$

ونستنتج انطلاقاً من (7) أن سرعة الغاز تعطى بالعلاقة :

$$S = (3kT/m)^{1/2} \qquad (12)$$

وبضرب كلاً من بسط ومقام العلاقة (9) بعدد أفوكادرو N_A نجد :

$$S = (3kT.N_A/m.N_A)^{1/2} \qquad (13)$$

ونعلم أن :

$$M = m.N_A \qquad (14)$$

وبتعويض كلٍ من (10) و (14) في (13) يكون لدينا :

$$S = (3RT/M)^{1/2} \qquad (15)$$

تصبح العلاقة (15) من أجل درجة حرارة ثابتة على الشكل التالي :

$$S = (K/M)^{1/2} \qquad (16)$$

تمثل العلاقة (16) من جديد قانون غراهام ، حيث يعطى ثابت غراهام K بالعلاقة :

$$K = (3k.T)^{1/2} \qquad (17)$$

يتضح من العلاقة (17) أن ثابت غراهام لا تتعلق قيمته إلا بدرجة الحرارة.

تطبيق-1- يعتبر جزئ الهيدروجين أخف الغازات على الإطلاق ، احسب سرعته في الشرطين النظاميين.

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة : $S = (3RT/M)^{1/2}$

$$S = (3 \times 8.314 Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1} \times 273K / 2g.mol^{-1})^{1/2}$$

نجد : $S = 1845.15\ m/s = 6642.5\ km/h$

تطبيق-2- يعتبر غاز الهيدروجين أسرع الغازات انتشاراً ، احسب سرعة انتشاره في درجة الحرارة 27^oC.

الحـــل :

بالتعويض في العلاقة (16) نجد :

$$S = [3x\ 8.314\ Pa.m^3.\ mol^{-1}.K^{-1}\ x\ (27 + 273)K\ /\ 2\ g.mol^{-1}]^{1/2}$$
$$S = [3x\ 8.314x10^3\ g.m.s^{-2}.\ mol^{-1}.K^{-1}\ x\ (27 + 273)K\ /\ 2\ g.mol^{-1}]^{1/2}$$
$$S = 1934\ m/s$$
$$S = 6962.4\ km/h$$

تطبيق-3- بمقارنة نتيجتي التطبيقين السابقين : 1ً- ماذا تستنتج ؟

2ً- هل يمكننا أن نعمم النتيجة على شكل قانون (علاقة) ؟

3ً- اختبر صحة العلاقة التي توصلت إليها بإعادة حل التطبيق-2 .

الحـــل :

في التطبيق-1 وجدنا سرعة انتشار غاز الهيدروجين في درجة الصفر المئوي (273 K) تساوي 6642.5 km/h .

وفي التطبيق-2 أن وجدنا سرعة انتشار غاز الهيدروجين في الدرجة 27^oC ، (300 K) تساوي 6962.4 km/h .

1ً- نستنتج أنه بإرتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة انتشار الغاز ، وهذا ما تؤكده العلاقة (15) التي تعطي سرعة انتشار الغاز : $S = (3RT/M)^{1/2}$

2ً- فمن أجل نفس الغاز (أي بثبات M) فإن سرعة انتشار الغاز تتناسب طردا مع درجة حرارته المطلقة. وبالنسبة لذات الغاز ، فإنه يمكن أن نستنتج العلاقة التي تعطي تابعية سرعة انتشاره إلى درجة الحرارة على النحو التالي :

$$(S_1/S_2) = (T_1/T_2)^{1/2}$$

3ً- نكتب العلاقة المعممة على النحو التالي :

$$S_2 = S_1.(T_2/T_1)$$

وبالتعويض نجد :

$$S_2 = 6642.5\ km/h\ x\ (300\ K/273\ K) = 6963.2\ km/h$$

ملاحظة : الفارق الصغير في القيمتين المحسوبتين في حدود دقة طريقة الحساب المتبعة.

تطبيق-4- أوجد قيمة ثابت غراهام K في انتشار الغازات في الدرجة 27^0C.
($11.1x10^{-10}$ $J^{½}$).

الحــــل :

بتطبيق العلاقة (17) : $K = (3k.T)^{1/2}$

$$K = (3 \times 1.38 \times 10^{-23}\ J.K^{-1} \times 300\ K)^{1/2} = (1.242 \times 10^{-20} J)^{1/2}$$

$$K = 1.11445 \times 10^{-10}\ (J.mol^{-1})^{1/2}$$

تطبيق-5- أوجد سرعة انتشار غاز الهيدروجين انطلاقاً من قانون غراهام واعتبار ثابت غراهام $K = 1.11445 \times 10^{-10}\ J^{1/2}$.

الحــــل :

بتطبيق قانون غراهام : $S = K/(M)^{1/2}$

$$S = 1.11445 \times 10^{-10}\ J^{1/2} /(2\ g.mol^{-1})^{1/2}$$

$$S = 1.11445 \times 10^{-10} \times (10^3\ g.m^2.s^{-2}.mol^{-1}/2\ g.mol^{-1})^{1/2}$$

$$S = 1.11445 \times 10^{-10} \times (500.m^2.s^{-2})^{1/2}$$

$$S = 1.11445 \times 10^{-10} \times 22.3606$$

تمرين-1- هل تزداد أو تنقص سرعة غاز الهيدروجين في كلٍ من :
أ- الدرجة 54^oC ، ب- الدرجة 270^oC ، ج- الدرجة 0K .

تمرين-2- احسب السرعة الوسطية لجزيء الأوكسجين في الدرجة 27^0C .

تمرين-3-1ً- احسب السرعة الوسطية لجزيء الميتان في الدرجة 27^0C بدلالة التمرين-2 بدلالة قانون غراهام المعمم. 2ً- أحسب قيمة ثابت غراهام K.

3ً- أعد الحساب مرة ثانية مباشرة باستخدام العلاقة (15).

4ً- أعد من جديد حساب سرعة جزيء الميتان بدلالة قانون غراهام.

4- مدلولات أخرى للنظرية الجزيئية للغازات

4. Other sences of the Molecular Theory of Gases

يمكن استنتاج جميع قوانين الغازات الكاملة ، التي مرت معنا سابقاً ، من جديد انطلاقاً من عبارة ضغط الغاز الكامل للنظرية الحركية للغازات.

4-1- قانون بويل – ماريوط من النظرية الجزيئية

4.1. Boyle – Mariot's Law from the Molecular Theory

انطلاقاً من عبارة ضغط الغاز الكامل المعطاة بالعلاقة (6) نجد أن:

$$P \,.\, V = (2N_A/3).(mS^2/2) \qquad (18)$$

وبملاحظة قانون مكسويل من العلاقة (1)

$$E_c = (3/2)\, kT = mS^2/2 \qquad (19)$$

نجد أن :

$$P \,.\, V = N_A.\, k.T \qquad (20)$$

وبثبات درجة الحرارة نجد أن جميع مقادير الطرف الأيمن من العلاقة (20) ثابتة ، وبالتالي فإن جداءها يكون ثابتاً أيضاً ؛ أي أن :

$$P \,.\, V = K_T \qquad (21)$$

تعبّر العلاقة (21) من جديد عن قانون بويل-ماريوط ، (الذي استنتج تجريبياً) فقد استنتجناه هنا نظرياً من خلال النظرية الحركية الجزيئية للغازات الكاملة.

تطبيق-6- ماذا تستنتج لدى استخراج قانون بويل – ماريوط من النظرية الحركية ؟

الجواب : نستنتج لدى استخراج قانون بويل – ماريوط انطلاقاً من النظرية الحركية أن هذه النظرية صحيحة لأننا توصلنا من خلالها إلى قانون تجريبي بالأصل.

4-2- قانون غاي لوساك من النظرية الجزيئية

4.2. Gay-lussac's Law from the Molecular Theory

مرة أخرى وانطلاقاً من عبارة ضغط الغاز الكامل المعطاة بالعلاقة (6) نجد بتقسيم طرفي العلاقة (20) على P و T أن :

$$V/T = N_A . k / P \qquad (22)$$

وبثبات الضغط نجد أن جميع مقادير الطرف الأيمن من العلاقة (22) ثابتة ، ومن ثمّ فإن جداءها يكون ثابتاً أيضاً ؛ أي أن :

$$V/T = K_P \qquad (23)$$

تعبّر العلاقة (23) من جديد عن قانون غاي لوساك (المستنتج سابقاً تجريبياً) فقد تمّ استنتاجه هنا نظرياً من خلال النظرية الجزيئية للغازات الكاملة.

وهكذا وبنفس الأسلوب يمكن يمكننا استنتاج بقية قوانين الغازات التي مرن معنا سابقاً انطلاقاً من عبارة ضغط الغاز الكامل للنظرية الحركية للغازات.

تمرين-4-استنتج انطلاقاً من معادلة ضغط الغاز الكامل معادلة الحالة: $K= (PV/T)$

تمرين-5- استنتج انطلاقاً من معادلة ضغط الغاز الكامل قانون دالتون في الضغوط الجزئية $P = p_1+p_2+p_3+....$.

تمرين-6- استنتج انطلاقاً من معادلة ضغط الغاز الكامل قانون غراهام في انتشار الغازات $S = (3RT/M)^{1/2}$.

تمرين-7- استنتج انطلاقاً من معادلة ضغط الغاز الكامل فرضية أفوكادرو.

5- الابتعاد عن السلوك الكامل للغازات-الغازات الحقيقية ومعادلة فاندرفالس

5. Real Gases & Van der Waals's Equation

يعود ابتعاد الغازات عن السلوك الكامل إلى عاملين رئيسيين هما :

أ - وجود حجم فعّال لجزيئات الغاز تجاه الحجم الذي تشغله.

ب- وجود تأثيرات متبادلة بين جزيئات الغاز نتيجة التصادمات فيما بينها.

لقد تمّ اقتراح العشرات بل المئات من العلاقات الرياضية من قبل الباحثين على مر السنين وخصوصاً في الآونة الأخيرة ، وتصف الغازات الحقيقية ، ولكن معظمها كان تحت شروط من درجات أو ضغط أو كليهما ؛ وبعضها الآخر كانت لوصف أنواع معينة من الغازات.

وكان من أفضل العلاقات من أجل وصف الغازات الحقيقية تلك التي اقترحها العالم فاندرفالس - **Van der Waals** في عام 1873. حيث انطلق فاندرفالس في بناء معادلته بإدخال تعديلات (تصحيحين) على معادلة الغاز الكامل على النحو التالي :

$$P^* . V^* = RT \qquad (24)$$

أ - الحجم المصحَح هو :

$$V^* = V - b \qquad (25)$$

ويخصّ الحجم الفعّال لجزيئات الغاز تجاه الحجم الكلي الذي تشغله.

ب- الضغط المصحَح هو :

$$P^* = P + (a/V^2) \qquad (26)$$

ويخصّ التأثيرات المتبادلة بين جزيئات الغاز.

يُدعى كلٌ من a و b الحدان المصحِحان للضغط والحجم على التوالي.

وبتعويض كلٍ من (26) و (25) في (24) نجد أن :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \qquad (27)$$

وبتعويض قيمة $V = v/n$ يكون :

$$(P + an^2/v^2)(v - nb) = n.RT \qquad (28)$$

تدعى a و b بثابتتي فاندرفالس وتتعلقان بطبيعة الغاز ، فلكل غازٍ قيمتاهما الخاصتان.

a – تتعلق بقوى التجاذب بين جزيئات الغاز.

b – تتعلق بالحجم الذاتي الذي يشغله الجزيء الغازي.

ملاحظة – يمكن بطريقة ترموديناميكية رياضية ايجاد قيمتي الثابتتين انطلاقاً من القيم الحرجة (T_{cr}, P_{cr}, V_{cr}) لمتحولات كلٍ من الحرارة والضغط والحجم.

تطبيق-1- وجد في شروط تجريبية أن (10 mol) من الميتان تشغل حجماً (2.05) ℓ في درجة الحرارة 0^oC وتحت الضغط P_{ex}= 10.13 MPa .

المطلوب احسب ضغط هذا الغاز:

أ – كغاز كامل (حسب معادلة كلابيرون– مندلييف).

ب– كغاز حقيقي (حسب معادلة فاندرفالس). ج– سلوك غاز الميتان مثالي أم حقيقي

تعطى قيمتا ثابتي فاندرفالس: $a=15x10^{-2}\ m^4.N.mol^{-2}$; $b=4x10^{-5}\ m.mol^{-1}$

الحـــل :

1- لنجد حجم غاز الميتان حسب معادلة الغاز الكامل : $P = n.RT/v$

P_{id} = 10mol x8.314 kPa.ℓ.mol^{-1}.K^{-1}x273 K / 2.05 ℓ

P_{id} = 11071.8 kPa = 11.07 MPa

2- لنوجد حجم غاز الميتان حسب معادلة فاندرفالس :

$$(P + an^2/v^2)(v - nb) = n.RT$$

$$P_{re} = [n.RT/(v - n.b)] - (a.n^2/v^2) = \alpha - \beta$$

$$\alpha = [10\ mol \times 8.314\ Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1} \times 273\ K]/(2.05\times10^{-3}\ m^3 - 10\ mol \times 4 \times 10^{-5}\ m^3.mol^{-1})$$

$$\alpha = 13755.9 \times10^3\ Pa = 13.76 \times10^6\ Pa = 13.76\ MPa$$

$$\alpha = 15\times10^{-2} m^4.N.mol^{-2} \times (10mol)^2/(2.05\times10^{-3}m^3)^2$$

$$\beta = 3.57\times10^6\ Pa = 3.57\ MPa$$

$$P_{re} = \alpha - \beta = (13.76 - 3.57)MPa = 10.19\ MPa$$

وهكذا فإن :

$P_{id} = 11.07$ MPa , $P_{ex} = 10.13$ MPa , **P_{re} =10.19 MPa**

فقيمة الضغط المحسوبة من معادلة فاندرفالس هي الأقرب إلى القيمة التجريبية والغاز حقيقي.

تطبيق-2- احسب حجم مول واحد من بخار الماء في الدرجة (500°C) وتحت الضغط (20.27 MPa) ، وذلك :

أ- حسب معادلة الغازات الكاملة. ب- حسب معادلة فاندرفالس.

الحـــل :

أ- انطلاقاً من معادلة الغازات الكاملة من أجل مول واحد :

$$PV = RT \rightarrow V = RT/P$$

$$V = 8.314\times10^3\ Pa.\ell.mol^{-1}.K^{-1} \times 773\ K/20.27\times10^6\ Pa =$$

$$= 316.9\ cm^3/mol$$

ب- انطلاقاً من معادلة فاندرفالس من أجل مول واحد : $[P+(a/V^2)].(V-b) = RT$

وهذه معادلة من الدرجة الثالثة بالنسبة لـــ V وبحلها نجد المطلوب.



الفصل التاسع : السوائل وخواصها الفيزيائية

Chapter-9 : Liquids & Its Physical Properities

1- خصائصها 1. Properties

تمثل السوائل حالة وسطية بين الغازات والأجسام الصلبة. ويتضح ذلك من خواصها الآتية :

1ً- عدم قابليتها للانضغاط: وذلك لكون الفراغات بين جزيئاتها صغيرة نسبياً.

2ً- لاتملك شكلاً ثابتاً: لأن جزيئاتها لا تأخذ مواقع ثابتة لانزلاقها فوق بعض.

3ً- تحافظ على حجمها: مهما يكن شكل الوعاء الحاوي لها لأن قوى الارتباط بين جزيئاتها قوية.

4ً- تنتشر ببطء: لامتلاك جزيئات السائل طاقة حركية معتدلة تمكنها من التحرك والانزلاق.

5ً- تتبخر السوائل المعرضة للهواء: ويتم ذلك عندما تتغلب الطاقة الحركية لجزيئاتها على قوى التجاذب فيما بينها.

2- تبخر السوائل 2. Vaporization of Liquids

تعرّف عملية التبخر (Vaporization) بأنها انتقال المادة من حالتها السائلة إلى الحالة الغازية (أي البخار – Vapore).

ملاحظة : تترافق حادثة التبخر دوماً بانخفاض درجة حرارة السائل (تبريد). بينما تعرّف سرعة تبخر السائل S_v على أنها كمية السائل المتبخرة على الزمن اللازم لتبخرها ، أي :

$$S_v = (dm / dt) \qquad (1)$$

2-1- العوامل المؤثرة عل سرعة التبخر

2.1. Factors Dependeing on Speed of Vaporization

تتعلق سرعة تبخر السائل بالعوامل الأربعة التالية :

أ- **درجة الحرارة** – مع ارتفاع درجة الحرارة تزيد كمية السائل المتبخرة ومن ثمّ تزداد سرعة تبخر السائل. والأمثلة كثيرة منها : أن جفاف الثياب المبللة (المغسولة) يكون في الصيف أسرع منه في الشتاء. وذات الكمية من نفس السائل تتبخر في الفرن المسخن لدرجة الحرارة $60^{o}C$ بشكل أسرع مما لو تركت في درجة حرارة الغرفة ولذات الوقت.

ب- **مساحة سطح السائل** – كلما كانت مساحة سطح السائل المعرّض للهواء كبيرة ازدادت كمية السائل المتبخرة ، وبالتالي زادت سرعة تبخر السائل. ففي إناء قليل العمق وسطحه كبير تزداد كمية السائل المتبخرة أكثر من الوعاء العميق ذي السطح الصغير والذي يحوي ذات الكمية من نفس السائل تحت نفس درجة الحرارة.

ج- **سرعة الرياح** – تؤثر سرعة حركة الرياح إيجاباً على سرعة تبخر السوائل ؛ فبازدياد سرعة الرياح تزداد كمية السائل المتبخرة ، وبالتالي تزداد سرعة التبخر. فكمية السائل المتبخرة من وعاء أمام مروحة تكون أكبر مما لو كان ذات الوعاء في جو الغرفة من دونها.

د- **طبيعة السائل المتبخر** – تختلف سرعة تبخر السوائل من سائل إلى آخر نتيجة لإختلاف طبيعة الروابط بين جزيئاته. فكلما كانت الروابط بين جزيئات السائل قوية على نحوٍ كافٍ كلما صعب التغلب عليها وكانت سرعة تبخر السائل المعني أقل (تبخره أبطأ) والعكس بالعكس.

وبزيادة أحد العوامل أو أكثر فتدعى عملية تحول السائل بالاستبخار (Evaporation).

2-2- ضغط بخار السائل 2.2. Vapor Pressure of Liquid

ليكن لدينا كمية من سائل في وعاء ؛ ولنتصور أنه بسبب الحركة المستمرة والدائمة لجزيئاته وارتفاع درجة الحرارة فإن هذا يؤدي إلى نشوء تصادمات أكثر تؤمن طاقة كبيرة للجزيئات السطحية ، مما يمكنها من التغلب على قوى الارتباط فيما بينها والانفلات من حالة السائل إلى حالة البخار ؛ لتسبح في الفضاء الغازي المحيط بالسائل. وعندئذ ستمارس هذه الجزيئات الغازية ضغطاً على جدران الإناء يدعى بضغط بخار السائل ، الذي يعرّف على أنه الضغط الذي يبذله البخار المتوازن مع السائل.

ويتعلق ضغط بخار السائل بكلٍ من العاملين التاليين :

- **درجة الحرارة.** رأينا آنفاً أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد كمية السائل المتبخرة ، وبازدياد عدد الجزيئات المتبخرة (بشكلها الغازي) يزداد ضغط بخار السائل (تناسب طردي).

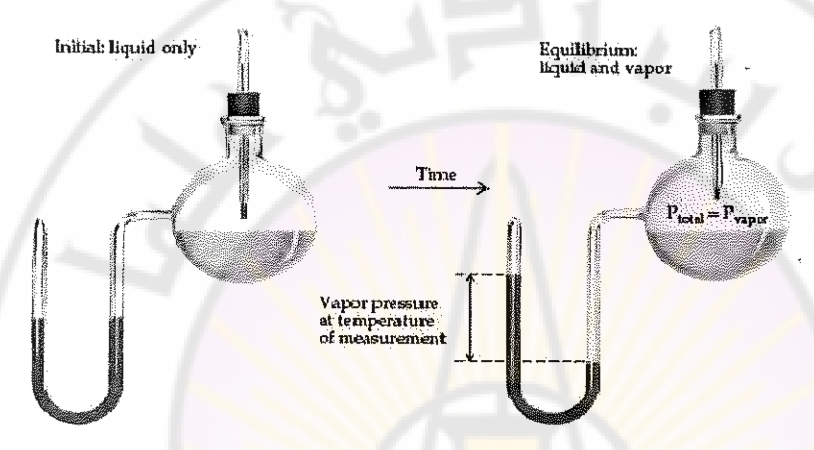
- **طبيعة السائل.** ورأينا كذلك أنه كلما كانت قوى الارتباط بين جزيئات السائل أقوى كانت كمية السائل المتبخرة أقل ويكون عدد الجزيئات الغازية أصغر وضغط بخارها قليل (تناسب عكسي).

لدى استمرار إمداد السائل بالحرارة فإن درجة حرارته ستتزايد ، وسيزداد ضغط بخاره حتى يصبح مساوياً للضغط الخارجي ؛ وعندئذ سيغلي السائل عند درجة الحرارة t_b التي تدعى بدرجة الغليان **(Boiling Point)** ، والتي تعرّف على أنها :

درجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الخارجي ، وإذا كان الضغط الخارجي **1atm** دعيت **بدرجة الغليان النظامية**.

وتعدّ درجة الغليان أعلى درجة حرارة يصل إليها السائل تحت الضغط الجوي.

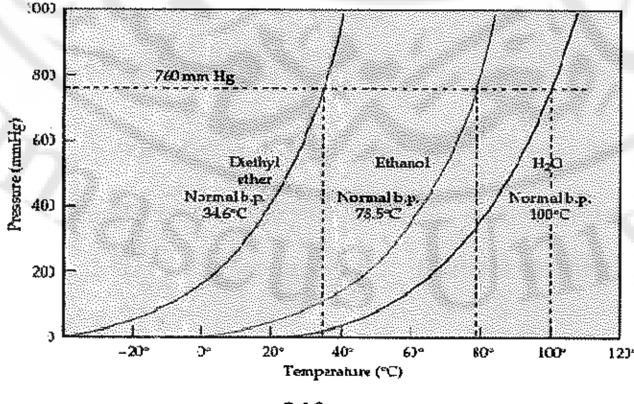
الشكل-1- قياس ضغط بخار سائل عند درجة حرارة محددة.



وإذا ما تواصل إمداد السائل بالحرارة بعد درجة غليانه فلا يحدث أي ارتفاع جديد في درجة الحرارة وإنما يتمّ تسريع عملية تبخر السائل.

ويوضّح الشكل-2 تابعية ضغط البخار في حال ثلاثة سوائل : الماء ، الإيتانول ، ثنائي إيتيل الإيثر.

الشكل-2- تابعية ضغط بخار السائل لدرجة الحرارة (درجة الغليان).



تدعى كمية الحرارة اللازمة لتبخر كمية معينة من سائل بحرارة التبخر.

وبذلك تعرّف حرارة التبخر المولية ($\lambda = \Delta H_v$) على أنها : كمية الحرارة اللازمة لتبخر مول واحد من السائل.

وكذلك تعرّف حرارة التبخر النوعية Γ على أنها : كمية الحرارة اللازمة لتبخر غرام واحد من السائل.

ترتبط حرارة التبخر المولية λ بحرارة التبخر النوعية Γ بالعلاقة :

$$\lambda = M \cdot \Gamma \qquad (2)$$

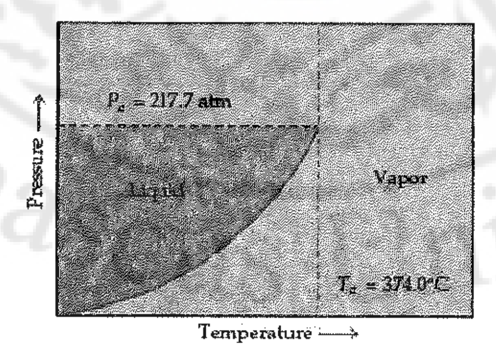
تمرين-1- ما هي حرارة التبخر النوعية لحمض الخل إذا كانت حرارة تبخره المولية 38.7kJ/mol .

2-3- تابعية ضغط بخار السائل لدرجة الحرارة وعلاقة كلابيرون - كلاوزيوس

2.3.Dependnace of Vapor Pressureof Liquid on Temperature

تعطى تابعية ضغط بخار سائل إلى درجة الحرارة من خلال تطبيق علاقة كلابيرون – كلاوزيوس. ويوضّح الشكل-3 مخططاً لتابعية ضغط بخار الماء إلى درجة الحرارة.

الشكل-3- تابعية ضغط بخار سائل إلى درجة الحرارة.



يتحدد منحني تابعية ضغط بخار السائل إلى درجة الحرارة بنقطتين :

دنيا : تمثل النقطة الثلاثية للمادة ، وتعرّف على أنها النقطة التي توجد فيها المادة في حالاتها الثلاثة.

عليا : تمثل درجة الحرارة الحرجة ، وتعرّف على أنها النقطة التي لا تكون فيها المادة إلا في حالتها الغازية.

وتعطى علاقة كلابيرون – كلاوزيوس التالية :

$$(dp/dT) = \lambda / T(V_g - V_\ell) \qquad (3)$$

حيث : V_g الحجم المولي للبخار و V_ℓ الحجم المولي للسائل.

λ حرارة التبخر المولية و T درجة حرارة التبخر.

وباعتبار أن :

$$V_g >> V_\ell \qquad (4)$$

تؤول العلاقة (2) إلى الشكل التالي :

$$(dp/dT) = \lambda / T(V_g) \qquad (5)$$

وباعتبار أن بخار السائل يسلك كغاز كامل ، فإن :

$$P.V = R.T \rightarrow V = R.T/P \qquad (6)$$

وبتعويض (6) في (5) نجد :

$$(dp/dT) = \lambda / T(R.T/P) \qquad (7)$$

أو :

$$(dp/p) = \lambda.\ dT / T^2 \qquad (8)$$

وبمكاملة العلاقة التفاضلية (8) بين الوضعين 1 و 2 يكون لدينا :

$$\ell n\ P_2/P_1 = (\lambda/R)\ .\ [(T_2 - T_1)\ /\ T_2.T_1] \qquad (9)$$

أو بالشكل :

$$\ell og\ P_2/P_1 = (\lambda/2.303R)\ .\ [(T_2 - T_1)\ /\ T_2.T_1] \qquad (10)$$

وعندما نكامل العلاقة (7) بشكل غير محدود نحصل على علاقة أوغست- August الخطية التالية :

$$\ell nP = -\ (\lambda/R).T^{-1} + \Delta \qquad (11)$$

أو :

$$\ell ogP = -\ (\lambda/2.303R).T^{-1} + \theta \qquad (12)$$

يتبيّن لنا من المعادلتين (11) و (12) أن كلاهما ذو شكلٍ خطي ، ويعطي تمثيلهما البياني مستقيم ميله في المعادلة (11) سالب ويساوي (λ/R) وقاطعه مع محور العينات Δ. ومن أجل المعادلة (12) يكون ميل المستقيم أيضاً سالباً ويساوي $(\lambda/2.303R)$ وقاطعه مع محور العينات θ.

تطبيق-1- يكون ضغط بخار الزئبق 9.9kPa في الدرجة 250°C و 32.9kPa في الدرجة 300°C والمطلوب : 1ً- ما هي حرارة تبخره المولية والنوعية ؟

2ً- كم يكون ضغط بخاره في الدرجة 270°C ؟

الحـــــل :

1ً- بتطبيق المعادلة (9) التي نكتبها على النحو :

$\lambda = \ell n(P_2/P_1).[R\ T_2.T_1/(T_2-T_1)$

$\lambda=\ell n(32.9/9.9)x8.314x573Kx523K/(573K-523K)=59843.5\ J/mol$

حرارة تبخر الزئبق المولية هي : $\lambda = 59843.5\ J/mol = 59.8\ kJ/mol$

ويمكن حساب حرارة التبخر النوعية بتطبيق العلاقة (2) بشكلها : $\Gamma = \lambda\ /\ M$

$\Gamma = 59843.5\ J.mol^{-1}/200.6\ g.mol^{-1} =298.3\ J.g^{-1}$

2ً- من أجل حساب ضغط بخاره في الدرجة 270°C نطبق المعادلة (23) على النحو :

$$\ell n\ P_2 = \ell n\ P_1 + \lambda\ (T_2 - T_1)\ /\ R.\ T_2.T_1 \ell n\ P_2$$

$$= \ell n 32.9 kPa + 59843.5\ J.mol^{-1}(573-543)/8.314x573x543$$

$$\ell n\ P_2 = 3.493 + 0.694 = 4.187 \quad \rightarrow \quad P_2 = 65.8\ kPa$$

تمرين-1- يبلغ ضغط بخار الماء4.6 Torr في درجة الحرارة 0°C ، وفي الدرجة 100°C يبلغ 760 Torr . والمطلوب احسب :

1ً- كلاً من حرارتي التبخر المولية والنوعية للماء.

2ً- ضغط بخار الماء في درجة الحرارة 50°C .

يوضّح الجدول-1 أهمّ الخواص الاستثنائية للماء ؛ الذي يتميّز في سلوكه عن غيره من السوائل ، بكثير من الخواص التي تلفت الانتباه والجديرة بالإهتمام.

الجدول-1- أهم الخواص الإستثنائية للماء- Extraordinary Propereties of Water.

الخاصة للماء	مقارنة بمواد أخرى	الأهمية الفيزيائية البيولوجية
الحرارة النوعية (4.18 J/g.K)	الأعلى لجميع السوائل والجوامد ماعدا NH_3	يمنع تغيرات الحرارة السريعة ، يقود للحفاظ على حرارة الجسم
حرارة الإنصهار = (333 J/g)	الأعلى ماعدا NH_3	الأثر الحراري عند نقطة التجمد نتيجة امتصاص أو انطلاق الحرارة
حرارة التبخر = (2250 J/g)	الأعلى لدى جميع المواد	هام من أجل حرارة الماء المنتقلة في الجو
التوتر السطحي ($7.2x10^9$ N/m)	الأعلى لجميع السوائل	مهم بالخلايا الحية ، يضبط ظواهر سطحية معينة وسلوك تشكل القطرات
اللزوجة = (10^{-3} $N.s/m^2$)	أقل من معظم السوائل	يتدفق بسرعة حتى تساوي الضغط
الناقلية للحرارة	الأعلى لجميع السوائل	انتقال الحرارة كبير جداً بحركة الماء
ثابت العزل (80) عند 20°C	الأعلى لجميع السوائل ماعدا H_2O_2 , HCN	قابل على إبقاءالأيونات منفصلة في المحلول

ومن الجدير ذكره أن درجة الحرارة (+4°C) للماء تعتبر إحدى القيم الفيزيائية الفريدة والمميزة للماء ، وتدعى بشذوذ الماء – Water Abnormality.

يشذّ الماء في السلوك المألوف لجميع المواد من ناحية خاصة التمدد والتقلّص. فعلى سبيل المثال ، عندما يُبرّد الماء بالتدريج من درجة الحرارة العادية (25^oC) فإنه يتقلّص باستمرار حتى الدرجة ($+4^oC$). ولكن إذا ما تابعنا التبريد حتى الدرجة (0^oC) فإن الماء يتمدد في هذا المجال ؛ أيّ في المجال $[+4^oC , 0^oC]$ عوضاً من أن يتقلص.

لذلك فإن العبوات التي تحتوي على المحاليل المائية ؛ ويلجأ إلى تبريدها (كالمرطبات) ، لا تملأ كلياً وإنما تملأ جزئياً ، حتى لا تنفجر لدى تجمدها في أثناء عملية التبريد. وهكذا نستنتج أن أصغر حجم للماء يكون في الدرجة ($+4^oC$) ، وليس عند نقطة تجمده (0^oC)!

4- الخواص الفيزيائية للسوائل

4. Physical Properеties of Liquids

من المفيد معرفة ودراسة بعض الخواص الفيزيائية التي تتمتع بها السوائل ، نذكر من أهمها الكثافة Density واللزوجة Viscosity والتوتر السطحي Surface Tenssion. وسنتطرّق بالنسبة لكلٍ منها إلى مفهومها الفيزيائي وتعريفها المعنوي والرياضي ، ومن ثمّ تأثير درجة الحرارة عليها ؛ بالإضافة إلى طريقة تعيينها.

4-1- الكثافة 4.1. Density

4-1-1- مفهوم الكثافة 4.1.1. Concept of Density

تعرّف الكثافة عموماً على أنها كتلة واحدة الحجوم ، عند درجة ثابتة من الحرارة ، أي :

$$d = m / v \qquad (13)$$

وتعطى واحدة قياس الكثافة عادة بـــ (g/cm^3) أو بـــ (g/ℓ) ، وفي جملة الواحدات الدولية بـــ (kg/m^3). وتكون كثافة السوائل (والمحاليل السائلة) أكبر بكثير (آلاف المرات) من كثافة الغازات ؛ لكنها أصغر (عموماً) من كثافة الأجسام الصلبة.

وتكون كثافة الماء الصرف $1\ g/cm^3$ عند الدرجة $+4^oC$. وهذا يعني من جهة أولى أن $1\ cm^3$ من الماء يزن $1\ g$ ومن جهة ثانية فإن $1\ g$ من الماء يشغل حجماً قدره $1cm^3$ وهكذا في حال الماء فإن الرقم المشير إلى حجمه يشير في نفس الوقت لوزنه وبالعكس.

4-1-2- تابعية الكثافة إلى درجة الحرارة

4.1.2- Dependenc of Teperature on Density

تنخفض الكثافة عموماً بارتفاع درجة الحرارة ، لأنه بازدياد درجة حرارة الجسم يتمدد يزداد حجمه الأمر الذي يؤدي إلى كبر المقام في عبارة الكسر المعرّف للكثافة ، ومن ثمّ تنخفض قيمته.

تعطى تابعية كثافة السوائل إلى درجة الحرارة من خلال علاقة مندليف الآتية:

$$d_t = d_o(1 - k.t) \qquad (14)$$

حيث : d_t هي كثافة السائل في الدرجة المئوية t ، و

d_o هي كثافة السائل في الدرجة المئوية 0^oC ؛ و

k معامل التمدد الحجمي للسائل.

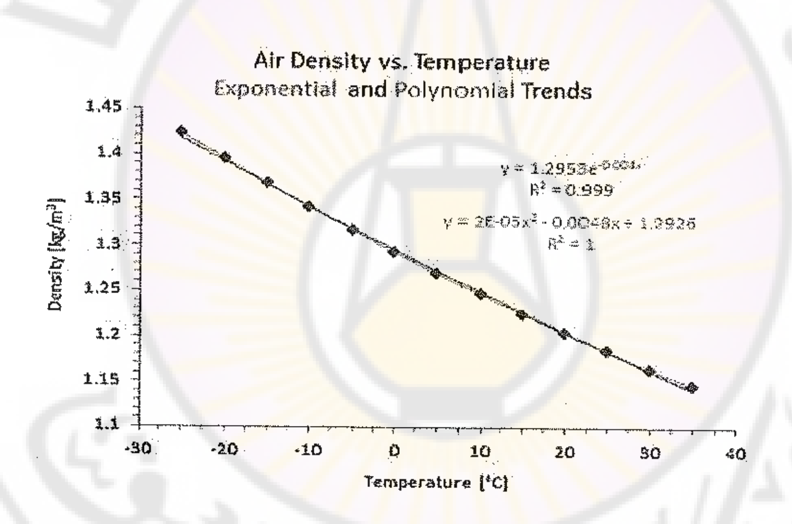
ويمكن تعميم العلاقة (15) من أجل درجتين مختلفتين من الحرارة t_1 و t_2:

$$[d_1 /(1 - k.t_1)] = [d_2/(1 - k.t_2)] \qquad (15)$$

يتضّح لنا من الجدول-3 أن كثافة الجسم تنخفض بارتفاع درجة حرارته.

الجدول-3- تابعية كثافة بعض السوائل إلى درجة الحرارة (بواحدة g/cm^3).

السائل / درجة الحرارة	0°C	20°C	100°C
الماء	0.99987	0.99823	0.95838
الكحول الإيتيلي	0.80625	0.78940	0.71570
البنزن	0.90006	0.87900	0.79270
رباعي كلور الكربون	1.63255	1.59390	1.43430
الزئبق	13.5955	13.5461	13.3516



ملاحظة-1- يقوم تعريف الكثافة أعلاه على مفهوم الكثافة المطلقة أو الكتلة الحجمية والتي تملك واحدة محددة بحسب واحدتي قياس كلٍ من الكتلة والحجم.

ملاحظة-2- يرتبط الوزن النوعي Specific Gravity بمفهوم الكثافة النسبية والتي تعرّف على أنها وزن حجم محدد من الجسم (المادة) على وزن نفس الحجم من مادة مرجعية (الماء في حال السوائل والجوامد والهيدروجين أو

الهواء في حال الغازات). ولا تملك الكثافة النسبية أية واحدة قياس.

ملاحظة-3- إن واحدتي قياس الكثافة المطلقة : g/ℓ و kg/m^3 متكافئتان.

ملاحظة-4- يملك الماء أكبر قيمة لكثافته في الدرجة (+4°C = 277 K).

تطبيق-1- احسب ، مستعيناً بالجدول-3 ، كلاً من :

1ً- معامل التمدد الحجمي للماء k .

2ً- كثافة الماء في الدرجة 25°C .

الحـــل :

1ً- بتطبيق العلاقة (15) على الشكل الآتي : $k = (d_0 - d_t)/t.\ d_0$

نجد : $k = (0.99987 - 0.99823)/20 \times 0.99987 = 8.2 \times 10^{-5}$

2ً- بتطبيق العلاقة (15) على الشكل الآتي : $d_2 = d_1\ .(1 - k.t_2)/(1 - k.t_1)$

$d_2 = 0.99823(1\text{-}25X8.2X10^{-5})/(1\text{-}20X8.2X10^{-5}) = 0.99482\ g/cm^3$

4-1-3- تعيين الكثافة 4.1.3 - Determining of Density

I- في حال الأجسام الصلبة :

تتعين كثافة الاجسام الصلبة عموماً من خلال معرفة كلٍ من كتلتها وحجمها.

فإذا ما كان شكل الجسم الصلب نظامياً (يملك شكلاً هندسياً معلوماً) فيمكن حسابه رياضياً من معرفة أبعاده. وبتقسيم الكتلة على الحجم نحصل على الكثافة المطلوبة.

أما إذا كان حجم الجسم الصلب غير نظامي فيلجأ من أجل تحديد حجمه إلى طريقة إزاحة الماء. حيث يوضع الجسم الصلب في أنبوب مدرّج مملوءٍ جزئياً بالماء ، فيرتفع مستوى سطح السائل والزيادة في الحجم تمثل حجم الجسم الصلب. أو يوضع الجسم الصلب في وعاء مملوءٍ كلياً بالماء ، فيزيح الجسم

المغموس جزءً من الماء بمقدار حجمه. ثم يجمع الماء المزاح ويحدد حجمه في مقياس مدرّج بدقة.

II- في حال السوائل والغازات والمحاليل السائلة :

يتم تحديد كثافة السوائل والمحاليل السائلة باستخدام دورق الكثافة المسمى بـ Pycnometer. حيث يوزن البكنومتر الجاف مع سدادته بدقة ، ثم يملأ بالسائل (أو المحلول السائل) حتى نهايته ويغلق بسدادته وتجفف الجدران الخارجية بحرص وعناية ؛ ثم تعاد عملية الوزن للبكنومتر المملوء. وبأخذ الفرق بين الوزنتين نحصل على وزن السائل أو المحلول السائل. ونقسم هذا الوزن على حجم البكنومتر المسجل عليه فنحصل أخيراً على الكثافة.

4-2- اللزوجة 4.2. Viscosity

4-2-1- مفهوم اللزوجة 4.2.1- Concept of Viscosity

تنشأ لزوجة السوائل كظاهرة مرافقة لإنسكابها. ويمكن توضيح مفهوم اللزوجة بالتصوّر الآتي :

لدى انسكاب السائل ، فإن طبقات أو شرائح سائلة تنزاح (أوتنزلق) متوازية فيما بينها ومحدثة بذلك احتكاكاً داخلياً يمثل اللزوجة.

وتعرّف اللزوجة من خلال معامل التناسب η في علاقة نيوتن التالية :

$$F = \eta . S . (dv/dx) \qquad (16)$$

حيث : F هي القوة المؤثرة ناظمياً بين طبقتين متوازيتين ومنزاحتين بنفس الإتجاه dx وبسطح تماس S وبسرعةٍ dv.

ومن أجل واحدة السطوح وتدرّج واحد للسرعة ، فإن قيمة القوة F تساوي معامل التناسب η (اللزوجة). من العلاقة (16) نستنتج أن اللزوجة تعطى بالعلاقة :

$$\eta = (F/S).(dx/dv) \qquad (17)$$

وتعطى قيمة اللزوجة الحركية η عادة بواحدة البواز – Poise و يرمز لها اختصاراً بـــ 1P والتي تساوي :

$$1P = 10^{-1}\ (N/m^2).\ (m/m.s^{-1}) = 10^{-1}\ (kg.m.s^{-2}/m^2).(m/m.s^{-1})$$

$$1P = 10^{-1}\ Pa.s = 10^{-1}\ kg.m^{-1}.s^{-1} = g.cm^{-1}.s^{-1} \qquad (18)$$

تستخدم عادة واحدة السنتي بواز كواحدة شائعة للزوجة فبضرب المساواة (19) بـــ 10^{-2}

$$1x10^{-2}\ P=10^{-1}x10^{-2}Pa.s=10^{-1}x10^{-2}\ kg.m^{-1}.s^{-1}=1x10^{-2}\ g.cm^{-1}.s^{-1}$$

$$1cP = mPa.s = g.m^{-1}.s^{-1} = cg.cm^{-1}.s^{-1} \qquad (19)$$

تسمى القوة المؤثرة عمودياً F على السطح S بالتوتر الدافع τ :

$$\tau = F/S \qquad (20)$$

وبذلك تعرّف اللزوجة الحركية η على أنها تساوي جداء التوتر الدافع τ بمقلوب تدرّج السرعة ، أي :

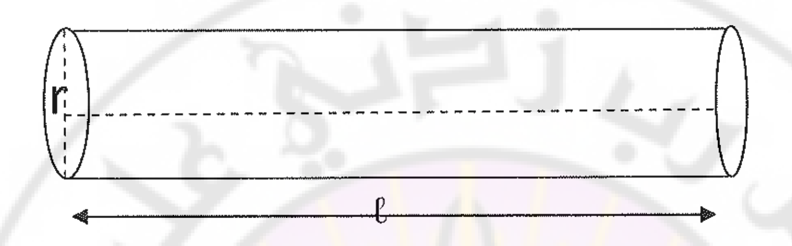
$$\eta = \tau.(dx/dv) \qquad (21)$$

ويدعى مقلوب اللزوجة الحركية (1/η) بالسيولة (أو الميوعة) φ ، أي :

$$\varphi = 1/\eta \qquad (22)$$

لقد اشتق العالم بوايزولية – Poiseuille علاقة تعطي قيمة اللزوجة η الحركية بتابعية كلٍ من حجم السائل v الذي يتدفق على طول أنبوبة طولها ℓ ونصف قطرها r وبتدرج للضغط ($\Delta p = p/x$) خلال الزمن t مبينة بالشكل-3.

الشكل-3- اللزوجة الحركية بحسب بوايزولية.



تعطى اللزوجة الحركية بحسب بوايزولية وفق العلاقة التالية :

$$\eta = \pi . r^2 . \Delta p . t / 8 v . \ell \qquad (23)$$

اعتبر بوايزولية أن السائل يتدفق في الأنبوبة بطبقات اسطوانية متحدة المركز.

ويعطي الجدول-4 التالي قيم اللزوجة لبعض أهم السوائل المعروفة.

الجدول-4- لزوجة بعض السوائل الشائعة ، في الدرجة 20°C (بواحدة cP).

السائل	الإيتر	الأسيتون	الميتانول	البنزن	CCl_4	الماء	الإيتانول	الأنيلين	الغليكول
لزوجته	0.233	0.322	0.539	0.647	0.968	1.009	1.200	4.400	10.690
السائل	الفينول	H_2SO_4	الزيتون	الزنبق	الخروع	غليسرين	العسل	القطران	صوابين
لزوجته	11.600	21.600	100.00	150.00	$1x10^3$	$1.5x10^3$	$1x10^4$	$1x10^5$	$5x10^5$

تطبيق-3-أوجد لزوجة سائل حجمه 50 cm^3 يتدفق على في أنبوبة طولها 75 cm ونصف قطرها 2 cm بتدرج للضغط قدره 2 kPa/m خلال الزمن 10s.

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (23) : $\eta = \pi . r^2 . \Delta p.t / 8v.\ell$

$\eta = (22/7)x(0.02m)^2x10\ s\ x\ 2\ kPa.m^{-1} /8\ x\ 50x10^{-6}\ m^3\ x\ 0.75\ m$

$\eta = 0.0838095x10^5\ Pa.s = 83.80\ mPa.s = 83.80\ \ 1cP$

تمرين-2- احسب زمن تدفق سائل لزوجته 1cP 100 حجمه $100\ cm^3$ في أنبوبة طولها 100 cm وقطرها 3 cm بتدرج للضغط قدره 2 kPa/m.

4-2-2- تأثير درجة الحرارة على اللزوجة

4.2.2 – Effect of Temperature on Viscosity

تعطى تابعية لزوجة السوائل إلى درجة الحرارة بالعلاقة التالية :

$$\ell n\ \eta = (A/T) + \ell nB \qquad (24)$$

حيث : A و B ثابتان يتعلقان بنوع السائل.

وبأخذ عكس اللغاريتم للعلاقة (25) نكتبها بشكلٍ أسّي على النحو التالي :

$$\ell n\ \eta - \ell nB = A/T$$

ومنه :

$$\ell n(\eta/B) = A/T \qquad (25)$$

وبالتالي فإن :

$$B/\eta = e^{-(A/T)} \qquad (26)$$

أو :

$$1/\eta = (1/B).\ e^{-(A/T)} \qquad (27)$$

وباعتبار أن :

$$C = 1/B \qquad (28)$$

و

$$A = E/R \qquad (29)$$

وبتعويض كلٍ من (21) و (27) و (28) في (26) نجد

$$\varphi = C.\ e^{-E/RT} \qquad (30)$$

تدل E على الطاقة الدنيا اللازمة للتغلب على القوى الجزيئية التي تثبط (تعيق) انزياح الطبقات المتوازية لدى انسياب (أو انسكاب) السائل.

ويمثل العامل $e^{-E/RT}$ ، الذي يدعى بمعامل بولتزمان، مساهمة الجزئيات التي تجاوزت طاقتها القيمة E. ويُعزى ازدياد سيولة السائل ، أو تناقص لزوجته إلى ازدياد هذا العامل مع ارتفاع درجة الحرارة.

إن ارتفاع درجة الحرارة بمقدار درجة واحدة (1 K) يتسبب بتناقص لزوجة السائل بمقدار 2% تقريباً.

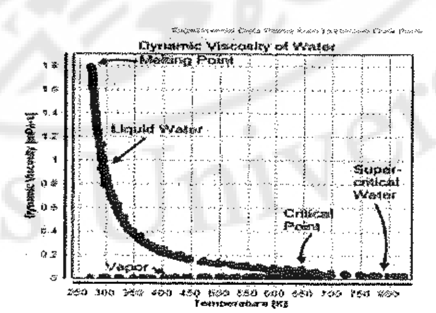
(وبرفع الضغط تزداد اللزوجة ، وتكون الزيادة لدى الضغوط المرتفعة أكبر منها في الضغوط المنخفضة).

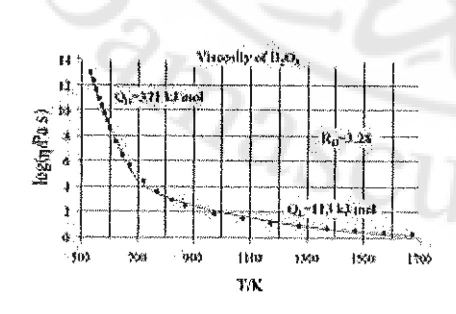
ويعطي الجدول-5 تغير لزوجة كلٍ من الماء والبنزن مع درجة الحرارة.

الجدول-5- تابعية اللزوجة إلى درجة الحرارة ، مقاسة بواحدة cP.

	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
الماء	1.793	1.009	0.657	0.469	0.356	0.284
البنزن	0.906	0.647	0.489	0.386	0.314	0.262

يُعطى التمثيل البياني للغارتم اللزوجة بتابعيتها لدرجة الحرارة كالتالي:



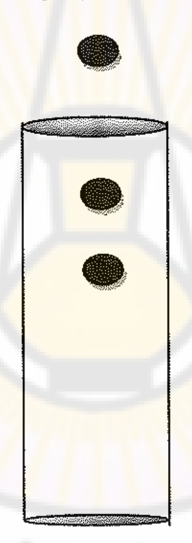


4-2-3- تعيين اللزوجة 4.2.3 – Determining of Viscosity

تتأثر حركة الجسيمات الصلبة في السوائل بلزوجة السائل أيضاً ، وتؤثر على القوة الثابتة. فلا تحقق هذه الجسيمات في الوسط اللزج حركة متسارعة بانتظام كما في السقوط الحرّ ؛ وإنما تأخذ بعد زمن معيّن سرعة ثابتة ، تصبح عندها القوة المؤثرة على الجسم مساوية لمقاومة الوسط.

وبناء على ذلك فقد اشتق العالم ستوكس – Stokes علاقته المهمة في حال سقوط كريّة صغيرة ذات نصف قطر. فإذا ما تُركت كُريّة تسقط شاقولياً باتجاه الأسفل في وعاء مملوء بسائل، كما يوضّح الشكل-4 الآتي.

الشكل-4- اللزوجة الساكنة بحسب ستوكس.



وتعطى قوة مقاومة الوسط F بالعلاقة الآتية :

$$F = 6\pi.\eta.r.v \qquad (31)$$

حيث : v سرعة الكرية ذات نصف القطر r في الوسط السائل ذي اللزوجة η.

وتخضع الكرية لقوة الثقالة F' التالية :

$$F' = m'.\ g \qquad (32)$$

حيث : m' هي الكتلة المخفّضة التي تعطى من خلال حجم الكرية $(4/3)\pi.r^3$

$(d_2 - d_1)$ الفرق بين كثافتي الكرية d_2 والسائل d_1 بالعلاقة :

$$m' = (4/3)\pi\ r^3.\ (d_2 - d_1) \qquad (33)$$

وبتعويض (33) في (32) يكون :

$$F' = (4/3)\pi\ r^3.\ (d_2 - d_1).g \qquad (34)$$

وبالمساواة بين (34) و (31) نجد أن :

$$\eta = (2gr^2 / 9v)\ .\ (d_2 - d_1) \qquad (35)$$

تعطي العلاقة (35) لزوجة السائل بطريقة الكرية الساقطة فيه.

تطبيق-**4**- أوجد لزوجة سائل ، تتحرك فيه كريّة نصف قطرها 2 mm بسرعة قدرها $25\ mm.s^{-1}$ ؛ علماً بأن كثافتي الكرية والسائل هما على التوالي : $4.75\ g.cm^{-3}$ و $0.75\ g.cm^{-3}$.

الحـــــل :

بالتعويض المباشر في العلاقة (35) :

$$\eta = (2gr^2 / 9v)\ .\ (d_2 - d_1)$$

$$\eta=[2x10x10^2cm.s^{-2}x(2x10^{-1}cm)^2/9x25x10^{-1}cm.s^{-1}](4.75-0.75)g.cm^{-3}$$

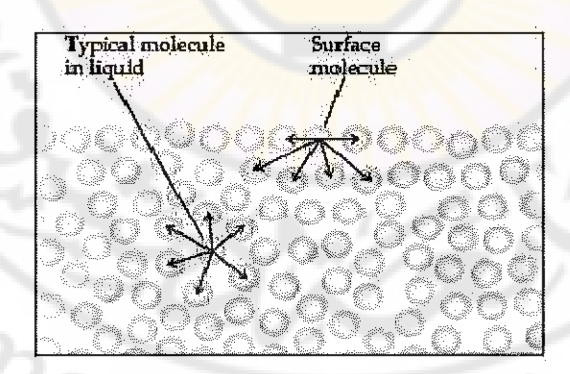
$$\eta = 1.42g.cm^{-1}.s^{-1}=142x10^{-2}g.cm^{-1}.s^{-1}=142c\ g.cm^{-1}.s^{-1}=142\ cP$$

4-3- التوتر السطحي 4.3. Surface Tension

4-3-1- مفهوم التوتر السطحي 4.3.1. Concept Surface Tension

من الصفات المميزة للسوائل خاصة التوتر السطحي ، وتتعلق هذه الخاصية بالقوى الفاعلة بين جزئيات السائل. فإذا تفحصنا قوى التجاذب المؤثرة على جزيء من جزيئات السائل والتي تسببها الجزئيات الأخرى المجاورة له ، فسنجد (وبصورة مشابهة كما في حال الغازات) أن وضع الجزيء في داخل السائل يختلف عن وضعه على السطح. في حين يخضع الجزيء داخل السائل لتأثير قوى متساوية من جميع الجهات ، مما يجعل محصلتها معدومة. فإن الأمر لا يكون كذلك في حال الجزيئات السطحية ؛ حيث لا تنعدم محصلة القوى المؤثرة عليه نتيجة تأثير الجزيئات المجاورة له. وتكون المحصلة قوة شدّ نحو داخل السائل تؤدي إلى إنضغاط سطحه نحو الداخل ، أي تؤدي إلى تقعره عموماً. وبذلك فإن هذه القوة المحصلة تعمل على أن يكون عدد الجزيئات في سطح السائل أصغرياً الأمر الذي يؤدي إلى تصغير سطح السائل ، كما يبيّن الشكل-5.

الشكل-5- تفسير ظاهرة التوتر السطحي.



يكون سطح كمية محددة من سائل في حجم معين أصغرياً عندما يأخذ السائل

شكلاً كروياً. وبالفعل فإن السائل يسعى لأن يأخذ شكلاً كروياً ، وذلك حتى يقلل من تأثير قوى الثقالة أو أية تأثيرات خارجية أو داخلية عليه. لذلك تكون قطرات الزئبق والسوائل المرذوذة – المبخوخة) الناعمة على شكل حبيبات كروية دوماً. في حين تكوّن الكميات السائلة الكبيرة سطوحاً أفقية ملساء بسبب قوى الثقالة.

كما يلاحظ أنه إذا وضعت كمية من سائل في وسط سائل آخر لا يمتزج معه ولايملك نفس الكثافة ، فإن السائل الموضوع يأخذ شكلاً كروياً نتيجة ظاهرة التوتر السطحي التي تتسبب دوماً في نقصان سطح السائل ، وكلما تناقصت كمية السائل الموضوعة توضّح الشكل الكروي أكثر. لأن تقليل الكمية (الكتلة) يؤدي إلى تصغير أبعاد الكرة ومن ثمّ تصغير حجمها ؛ ولأن حجم الكرة يتناسب والدرجة الثالثة لنصف قطرها فإن حجمها يتناقص بأسرع مما يتناقصه سطحها المتناسب مع الدرجة الثانية لنصف قطرها. لذلك فإن نقاط السائل تأخذ شكلاً كروياً سواء وجدت في وسط سائل أو غاز كقطيرات المطر أو الضباب.

وبناءً على ما تقدم فإن التوتر السطحي يعرّف بإحدى الطريقتين التاليتين :

I– التوتر السطحي هو القوة المؤثرة ناظمياً على طول سطح السائل ، أي :

$$\gamma = F/\ell \qquad (36)$$

وتعطى واحدته في الجملة الدولية بـــ mN/m أو dyn/cm.

II– هو العمل اللازم لتكبير واحدة سطح السائل بمقدار واحدة السطوح :

$$\gamma = W/S \qquad (37)$$

وتعطى واحدته في الجملة الدولية بـــ mJ/m^2 أو erg/cm^2.

وطالما أن التعريفين السابقين للتوتر السطحي متكافئان ، فالواحدتان لكلٍ منهما يجب أن تكونا متكافئتين أيضاً. ويوضّح الجدول-5 الآتي قيم التوتر السطحي لبعض أهم السوائل التي نصادفيها عملياً.

الجدول-5- قيم التوتر السطحي لبعض السوائل في الدرجة 20^oC وبواحدة dyn/cm.

السائل	الإيتر	نظامي الهكسان	الإيتانول	الميتانول	حمض الخل	الأسيتون	حلقي الهكسان	CCl_4	كلوروفورم
التوتر السطحي	16.6	18.4	22.3	22.9	23.5	23.7	25.1	26.9	27.1
السائل	كلور البنزن	تولوين	البنزن	CS_2	H_2S	نترو البنزن	أنيلين	الماء	الزئبق
التوتر السطحي	27.2	28.4	28.9	32.4	33.5	41.8	42.9	72.8	471

4-3-2- تابعية التوتر السطحي لدرجة الحرارة

4.3.2- Effect of Temperature on Surface Tension

يتمدد السائل لدى ارتفاع درجة الحرارة ، مما يؤدي إلى إضعاف قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئاته الداخلية منها أم السطحية ؛ وبذلك ينخفض التوتر السطحي للسائل نتيجة ارتفاع درجة حرارته.

وتبيّن العلاقة (38) التالية التابعية الخطية للتوتر السطحي للسوائل إلى درجة الحرارة ، والتي تسمى بعلاقة أونفوس – Eoetvoes :

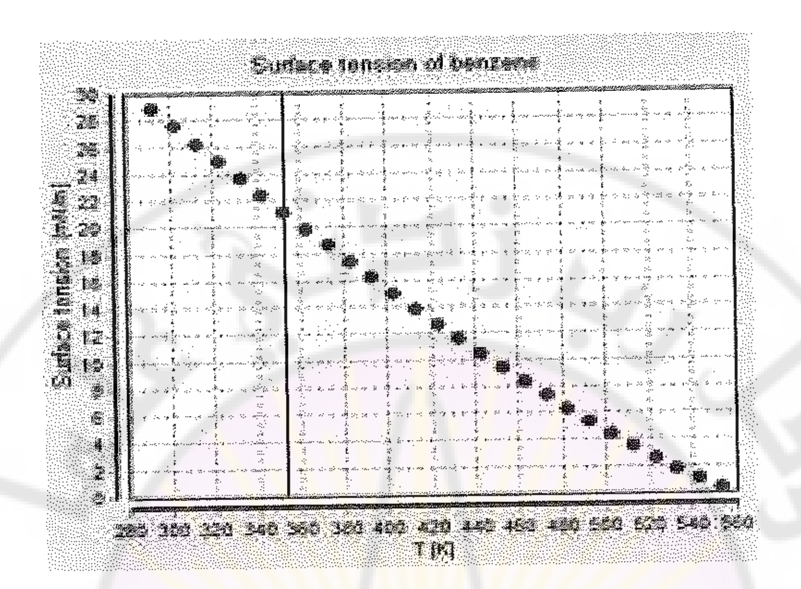
$$\gamma = K_\gamma.[(T_{cr} - 6) - T] \qquad (38)$$

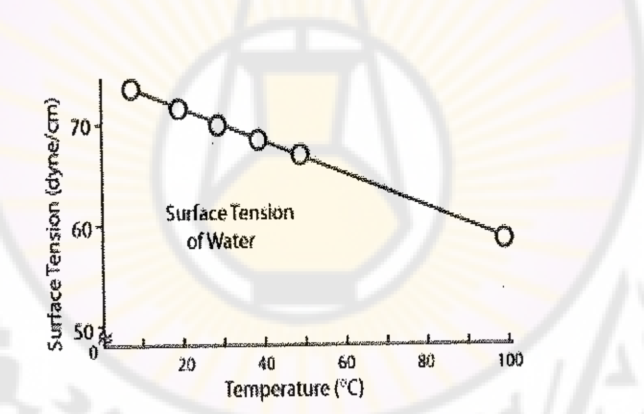
حيث : K_γ ثابت من أجل الكثير من السوائل ، ويساوي $0.21\ erg/K.cm^2$

و T_{cr} درجة الحرارة الحرجة للسائل المعطى.

ويوضّح الشكل-6 التمثيل البياني لتابعية التوتر السطحي إلى درجة الحرارة.

الشكل-6- تابعية التوتر السطحي إلى درجة الحرارة.





وكما يُستنتج من التمثيل البياني في الشكل-6 ، فإن العلاقة (39) تكون صحيحة فقط حتى جوار درجة الحرارة الحرجة للسائل. لأنه عند درجة الحرارة الحرجة تصبح قيمة التوتر السطحي للسائل صفراً.

وهذا شيء منطقي لأنه اعتباراً من نقطة الحرارة الحرجة لا يعود للسائل أيّ وجود ، وهذا ما أثبته مندليف عام 1860.

4-3-3- تعيين التوتر السطحي

4.3.3. Determining of Surface Tension

لا توجد طريقة مباشرة لقياس التوتر السطحي ، وإنما يقاس على نحوٍ غير مباشر بإحدى الطرق التالية :

I- تعيين ارتفاع السائل في أنبوب شعري.

II- تعيين وزن قطرة سائل لدى انسكابها البطيء من نهاية أنبوب شعري.

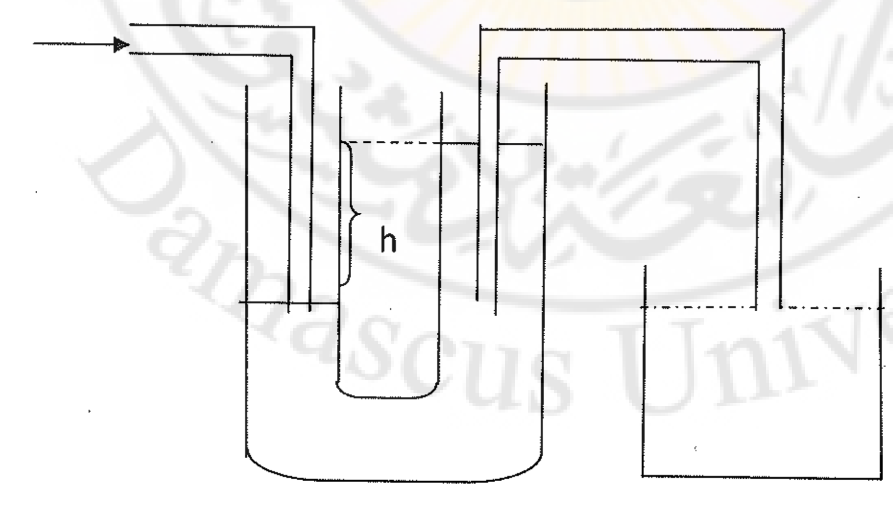
III- تعيين الضغط الأعظمي (الخارجي) لفقاعات غاز أثناء مرورها بسائل.

وسنختصر دراستنا على الطريقة الأخيرة.

<u>طريقة تعيين الضغط الأعظمي لفقاعات غاز أثناء مرورها بسائل :</u>

كي يتمكن غاز ، موجود في أنبوب شعري ومغمورٍ في سائل ، من الوصول إلى السائل يلزم بذل ضغط خارجي يمكّنه من التغلب على ضغط السائل (الضغط الهيدروستاتيكي) الذي يؤثر به عمود السائل ، عند نهاية الأنبوب الشعري ، على الفقاعات الغازية ؛ انظر الشكل-7 المرافق.

الشكل-7- قياس التوتر السطحي لسائل بطريقة تعيين الضغط الأعظمي للفقاعات الخارجة.



تعطى مساهمة الضغط الناتجة عن ارتفاع السائل في الجزء المغموس من الأنبوب الشعري في سائل الحوض ، العلاقة (14) من الفصل الأول ، على النحو التالي :

$$P = d.g.h \qquad (39)$$

حيث : h ارتفاع عمود السائل و d كثافة السائل.

و g ثابت الجاذبية الأرضية.

ويُستعاض خارج هذا الجزء المغموس عن الضغط الهيدروستاتيكي بالضغط الشعري P_γ المتعلق بالتوتر السطحي للسائل . ولما كان السطح الحدي ما بين السائل والغاز يسعى لتصغير ذاته ، فإنه تنشأ فقاعات غازية داخل السائل وتحت الضغط الخارجي المطبّق. ويمثل الضغط الشعري P_γ فارق الضغط ما بين داخل الفقاعة وخارجها.

ويمكن بإجراء المحاكمة التالية التوصل إلى العلاقة التي تربط الضغط الشعري P_γ بالتوتر السطحي γ :

فإذا ازداد نصف قطر الفقاعة المتشكلة تحت الضغط الخارجي (نتيجة زيادة كمية الغاز) بمقدار dr ، فإن حجمها سيزداد أيضاً وبمقدار :

$$dV = d[(4/3)\ \pi.r^3]$$

وبالتالي فإن :

$$dV = 4\pi.r^2.dr \qquad (40)$$

ويقوم الضغط الشعري P_γ بعمل حجم قدره :

$$W = P_\gamma\ .\ dV \qquad (41)$$

وبتعويض (39) في (40) يكون :

$$W = P_\gamma \cdot (4\pi . r^2 . dr) \qquad (42)$$

ويُستخدم هذا العمل لرفع طاقة السطح بالمقدار dG ، حيث :

$$dG = \gamma \cdot dS \qquad (43)$$

وبالمساواة بين (42) و (41) نجد :

$$\gamma \cdot dS = P_\gamma \cdot (4\pi . r^2 . dr)$$

$$P_\gamma = 2\gamma / r \qquad (44)$$

وتملك الفقاعات الناشئة نصف قطر يوافق تقريباً مرتبة نصف القطر الداخلي للأنبوب الشعري r' المغموس والتي يُحسب ضغطها الشعري من العلاقة (43)

$$P_\gamma = 2\gamma / r' \qquad (45)$$

وبهذا الضغط تخرج الفقاعات الغازية من الأنبوب الشعري. ومن ثمّ فإن الغاز يخضع للضغط الخارجي (الإجمالي) التالي :

$$\Delta P = P_\gamma + P \qquad (46)$$

وبتعويض كلٍ من (44) و (38) في (45) يكون لدينا :

$$\Delta P = 2\gamma / r' + d.g.h$$

$$\gamma = (r'/2).(\Delta P - d.g.h) \qquad (47)$$

تمرين-4- احسب التوتر السطحي بطريقة الضغط الأعظمي لسائل يبلغ ارتفاعه داخل الأنبوب الشعري (15 cm) وتبلغ كثافته ($1.5\ g.cm^3$) ويتحرك بتدرج للضغط قدره ($3\ Pa.m^{-1}$) ؛ علماً بأن نصف قطر الأنبوب الشعري (2 mm) وثابت الجاذبية الأرضية ($100\ cm.s^{-2}$).

الفصل العاشر : الأجسام الصلبة

Chapter-10 : Solids

1- خواصها 1. Properties

تتميز الأجسام الصلبة بأنها :

1- تملك شكلاً وحجماً ثابتين : البعد بين جزيئاتها صغير جداً وقوى الارتباط بين جزيئاتها كبيرة ومتينة. فالأجسام الصلبة ذات سطوح فصل محددة.

2- غير قابلة للانضغاط : وذلك لمنع حدوث تداخل الغمامات الإلكترونية العائدة للجزيئات والذرات.

3- ذات معاملات تمدد حرارية صغيرة : مقارنة بمعاملات تمدد غيرها.

4- بطيئة جداً في انتشارها : ويعود ذلك لأن معظمها يحوي عيوباً تمثلها الفراغات الموجودة في بنيتها الصلبة ، والتي تملأ بطريقة أو أخرى لاحقاً.

5- كثافاتها المرتفعة : فهي أعلى كثافة من السوائل عموماً ، وأعلى بكثير من المرات من كثافة الغازات.

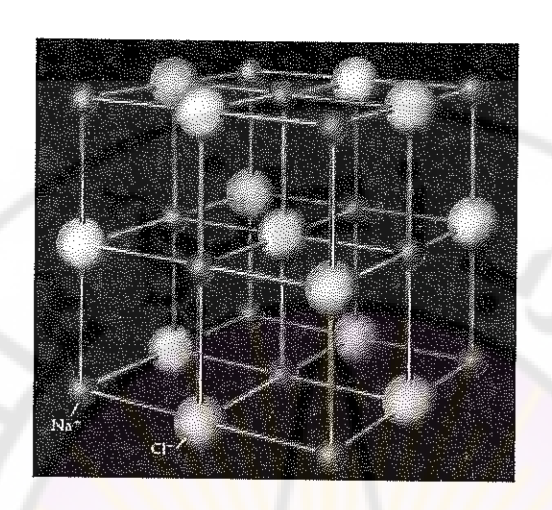
6- يتملك معظمها بنى بلورية : تحدد الكثير من الخصائص المميزة للصلب.

2- البنية البلورية 2. Crystalline Structure

إن أهم ما يُميّز الأجسام الصلبة هو مقدرتها على تشكيل البلورات. وتعرّف البلورات على أنها أشكال هندسية محددة. وتحدّ البلورة سطوح فصل مستوية تمثل وجوه البلورة ، وتتقاطع فيما بينها بزوايا (α,β,γ) وأحرف (a,b,c) محددة. وتعدّ معالم سطح البلورة عالية الانتظام ، وهي تعكس النمط المنتظم والمتكرر للدقائق (الذرات أو الجزيئات أو الأيونات) الموجود ضمن

البلورة ، انظر الشكل-1.

الشكل-1- بنية بلورة كلور الصوديوم (ملح الطعام).



مثالاً ، يتبلور ملح كلور الصوديوم NaCl على شكل مكعبات مركزية الوجوه تتقاطع وجوهها بزاوية 90^0 وتشغل رؤوس المكعب الواحد أيونات الكلور Cl^- التي تتناوب مع أيونات Na^+ الصوديوم وتتوضع أيضاً في المنتصف ما بين أيونات الكلور ، بالإضافة إلى توضع أيون كلور في مركز كل وجه.

ملاحظة - يمكن لنفس المادة أحياناً أن تشكّل نماذج بلورية مختلفة في شروط متفاوتة.

حيث يتبلور كلور الصوديوم في بعض الظروف على شكل ثماني وجوه منتظم إضافة إلى الشكل المكعب مركزي الوجوه ، وكذلك يتبلور الكربون في شكلين هما الغرافيت والألماس ؛ وهذا ما يدعى بخاصة تعدد الأشكال البلورية أو التآصل - Allotropism للأجسام الصلبة البلورية.

3- تعيين البنية البلورية

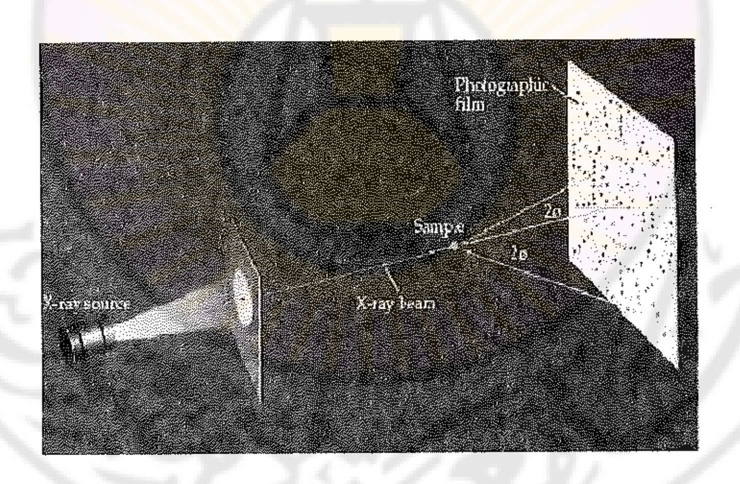
3. Determining of Crystalline Structure

تمكن طريقة انعراج أشعة اكس X- Ray Diffraction من الحصول على قدرٍ وافٍ من المعلومات المتعلقة ببنية البلورات وتوزّع الدقائق المؤلفة لها ، سواء كانت (ذرات ، أم جزيئات ، أو أيونات).

وقد استخدمت طريقة انعراج أشعة-X لأول مرة عام 1912 من قبل الفيزيائي الألماني M.von Laue وذلك بعد أن كانت قد اكتشفت مصادفة من قبل ابن بلده الألماني وليام كونارد رونتجن W. C. Roentgen عام 1895.

ويوضّح الشكل-2 رسماً توضيحياً لتعيين البنية البلورية بطريقة انعراج أشعةX

الشكل-2- تعيين البنية البلورية بطريقة انعراج أشعة اكس.



أشعة اكس هي إشعاع كهرومغناطيسي كالضوء العادي ، ولكنها تتميز عنه بطاقتها الأعلى ؛ وبمقدرتها على النفوذ والاختراق عبر الأجسام غير الشفافة.
ويُستخدم من أجل دراسة البلورات حزم من أشعة-X بأطوال موجية قصيرة نسبياً تتراوح ما بين nm (15-0.015) وهذا المجال خارج نطاق الرؤية.

ويمكن الحصول على أشعة اكس بقذف ذرات معدن ثقيل ، مثل النحاس Cu أو المولبدينيوم Mo ، بالكترونات مسرّعة ذات طاقة عالية ، مما يؤدي إلى انتقال هذه الطاقة إلى ذرات المعدن المقذوف وتهيّج إلكترونات ذراته ، التي تقفز إلى سويات طاقية أعلى ، ولكنها لا تلبث إن تعود أدراجها إلى سوياتها الطاقية الأساسية مصدرة بذلك طاقة على شكل أشعة اكس.

بعد ذلك تجمع أشعة اكس المتولدة على هيئة حزمة اسطوانية مركّزة ، وذلك باستخدام حاجز سميك من الرصاص يحوي في منتصفه ثقباً تستطيع حزمة أشعة اكس الأسطوانية فقط المرور عبره إلى العينة هدف الدراسة ، وهي التي توضع على مسار الحزمة الصادرة من ثقب التجميع. وهكذا فإنه يمكن لأشعة اكس الواردة أن تصدم البلورة و تخترقها وتصدر عنها مشتتة. وأخيراً فإن أشعة اكس الصادرة عن البلورة والمشتتة تستقبل على طبقة فيلم (حساس) ؛ حيث تترك أشعة اكس أثراً على الفيلم في كلّ نقطة صدمتها أشعة اكس.

والآن بمعالجة الفيلم نشاهد عليه بقعاً تعكس المواضع التي صدمت فيها أشعة اكس البلورة ، حيث يعطي توزع هذه النقط النموذج الخاص للبلورة المدروسة إضافة إلى معلومات أخرى عن أبعاد الجسيمات المكوّنة لها. لقد استطاع العالم فون – لاويه بهذه الطريقة تعيين بنية البيريل $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.

4- معادلة براغ في انعراج أشعة اكس

4. Bragg`s Equation in X-Ray Diffraction

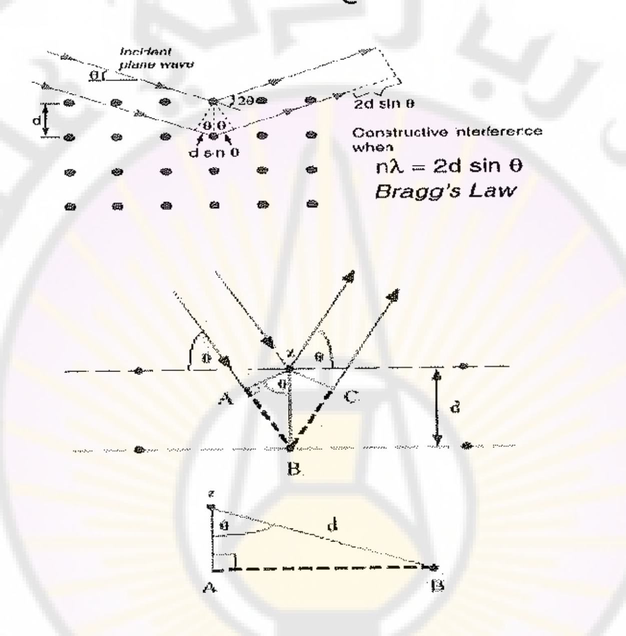
إن انعراج أشعة اكس نتيجة اختراقها للبلورة ظاهرة معقدة ، فهي تتضمن تأثيراً متبادلا بين كل من أشعة اكس الواردة والإلكترونات الموجودة في الدقائق المكونة للبلورة.

لقد درس هذه الظاهرة العالم الإنكليزي وليام براغ – **W. Bragg** مع ابنه

Lowrance وجدا أنه في حال سقوط شعاعين من حزمة أشعة اكس المجمّعة على دقيقتين متجاورتين (من ذات المستوي).

إن الإشارة الصادرة عن إحدى الدقيقتين تقوّي الإشارة الصادرة عن الدقيقة الأخرى إذا فرق المسار المقطوع (Δ) يساوي تماماً عدداً صحيحاً (n) من طول موجة أشعة اكس (λ) ، وهذا ما يدعى بشرط براغ ، انظر الشكل-3.

الشكل-3- مسار أشعة إكس وفق براغ.



$$\Delta = n.\lambda \qquad (1)$$

ويمكن من الشكل الهندسي إثبات أن :

$$2d.\sin\theta = n.\lambda \qquad (2)$$

حيث : d البعد بين مستويين متتالين في البلورة ، θ زاوية ورود أو انعراج الأشعة ، n عدد صحيح يأخذ القيم : $n = 1,2,3, ...$

تدعى العلاقة (2) بقانون براغ.

تطبيق-1- احسب طول حرف بلورة بسيطة ، تصدمها أشعة X- ذات الطول الموجي 150 pm وتنعكس عنها بزاوية 30^o ؛ علماً بأن n=1.

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (56) على الشكل : $d = n.\lambda / 2sin\theta$

$$d = 1x150\ pm\ /2xsin30^o\ 150\ pm$$

لقد تمّ بطريقة انعراج أشعة اكس تحديد البنى الجزيئية للعديد من المواد ، وبخاصة منها ذات البنى الجزيئية المعقدة لمركبات بيولوجية مهمة. ففي عام 1962 تسلّم العالمان M. Perutz , J. Kendrew جائزة نوبل في الكيمياء من أجل تعيين بنية الهيموغلوبين Hemoglobin. وفي نفس العام أيضاً تم تعيين بنية جزيء الـــ DNA المسؤول عن نقل المورّثات من قبل العلماء الثلاث F. Crick , J. Watson , M. Wilkins الذين نالوا جائزة نوبل في الطب. كما نالت D. Hodgkin جائزة نوبل في الكيمياء عام 1945 لتعين B_{12} ، كما أنها كانت قد عيّنت من قبل بنية الأنسولين.

5- الشبكات البلورية 5. Crystalline Lattices

أدت الدراسات الحديثة باستخدام الأشعة السينية إلى الحصول على دليل واضح وأكيد من أن الذرّات والشوارد والجزيئات المكوّنة للبلورات تكوّن نمطاً ثلاثي الأبعاد ويتكرر دورياً.

يدعى النموذج الذي يصف ترتيب هذه الدقائق في البلورة بالشبكة الفراغية أو الشبكة البلورية ، ويكفي من أجل دراسة الشبكة البلورية أن ينظر إلى جزء منها يمثل نظام الترتيب في البلورة. ويسمى هذا الجزء من الشبكة بالوحدة الخلوية ، التي تعتبر حجر الأساس المكوّن للشبكة.

وتعرّف الوحدة الخلوية – **Unit Cell** على أنها أصغر جزء من الشبكة البلورية ، الذي بانزياحه بمقدار أبعاده الخاصة (a,b,c) وفي جميع الاتجاهات (α,β,γ) يرسم الشبكة البلورية بأكملها.

أدت الدراسات الحديثة باستخدام الأشعة السينية إلى الحصول على دليل أكيد وواضح من أن الذرّات والأيونات والجزيئات المكوّنة للبلورات تكوّن نمطاً ثلاثي الأبعاد ، ويتكرر دورياً. وبرهن عالم البلورات A. Bravais عام 1948 على وجود **14** نوعاً من الشبكات البلورية.

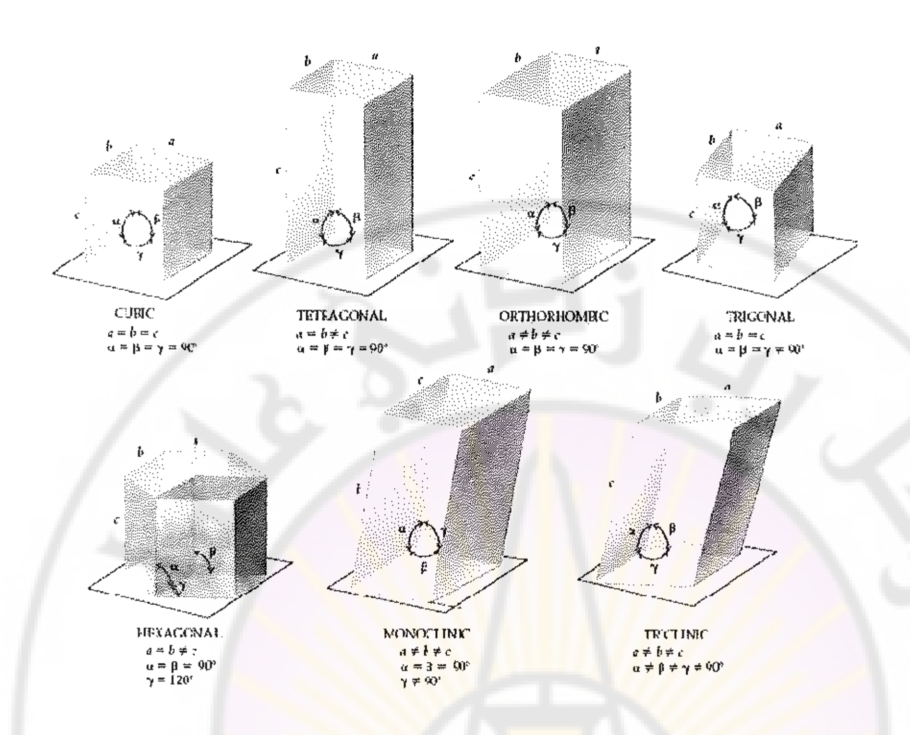
وقد صنّفت فيما بعد في **7** مجموعات بلورية أساسية يوضّحها الجدول-1.

الجدول-1- تصنيف برافس للجمل البلورية.

	الجملة البلورية	**المحاور**	**الزوايا**	**مثال**
-1	**مكعب**	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	NaCl
-2	**رباعي قائم**	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Zn (أبيض)
-3	**معيّني مستقيم**	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	$HgCl_2$
-4	**طي أحادي الميل**	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$	$KClO_3$
-5	**طي ثلاثي الميل**	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	$K_2Cr_2O_7$
-6	**مسدسي(سداسي)**	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=90^0; \gamma=120^0$	FeS
-7	**موشوري معيّني**	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	$CaCO_3$

ويبيّن الشكل-4 الأشكال الهندسية الفراغية لهذه الجمل السبع للأجسام البلورية وفق تصنيف برافس مع خصائصها الهندسية (أبعادها فق محاورها والزوايا الكائنة بينها) بشكلٍ واضح ومفهوم.

الشكل-4- الجمل الرئيسة السبع للجمل البلورية.



6- أنواع الأجسام الصلبة 6. Types of Solids

يُستعاض أحياناً عن تصنيف الأجسام الصلبة البلورية وفق تناظر ترتيبها الهندسي بتصنيفها وفق الوحدات التي تشغل نقاط شبكتها. ويوجد وفق هذا التصنيف أربعة أنواع من البلورات هي :

1- البلورات الجزيئية : وفيها تشغل الجزيئات نقاط الشبكة ، وتكون قوى التجاذب فيها ضعيفة. وهي تميل لامتلاك طاقات شبكية صغيرة ، ودرجات انصهار منخفضة ؛ وتكون طبيعتها لينة وسهلة التشوه.

2- البلورات الشاردية : شغل الشوارد الموجبة والسالبة نقاط الشبكة ويكون الترابط بينها كهراكدي. وتميل لامتلاك طاقات شبكية كبيرة ودرجات انصهار عالية وتكون طبيعتها قاسية وهشة.

3- **البلورات المشتركة** : وفيها تشغل الذرات نقاط الشبكة ، وتكون الروابط فيما بينها مشتركة. وطبيعتها صلبة وقاسية وذات درجات انصهار مرتفعة ، وناقلية ضعيفة للحرارة والكهرباء.

4- **البلورات المعدنية** : وفيها تشغل الشوارد الموجبة فقط نقاط الشبكة ، ويكون نوع الترابط فيها كهراكدي (بين الشوارد الموجبة والغمامة الإلكترونية) وهي ناقلة جيدة للحرارة والكهرباء.

ويلخّص الجدول-2 التالي الخواص العامة لبلورات هذا التصنيف.

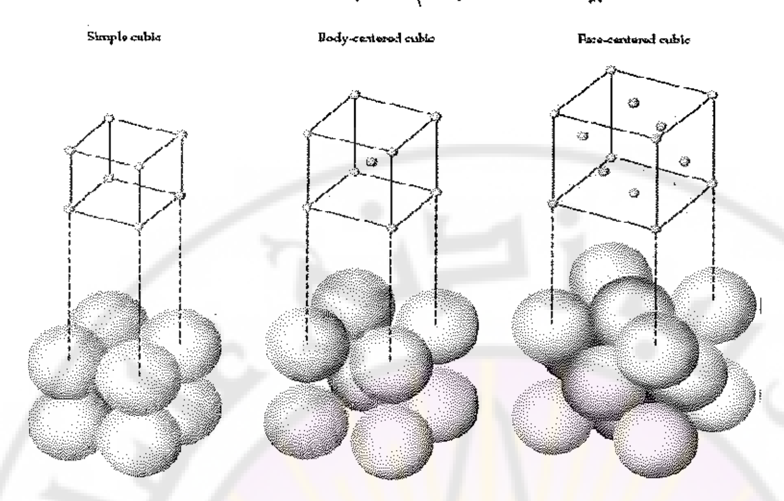
الجدول-2- تصنيف الجمل البلورية وفق الوحدات التي تشغل نقاط شبكتها.

النمط	وحدات البناء	الخواص العامة	أمثلة
الجزيئية Molecular	جزيئات متماسكة مع بعضها بروابط ضعيفة	سهلة التشوه، درجات انصهار منخفضة، غير ناقلة للتيار	H_2, O_2, H_2O, CO_2, CH_4, CH_3OH, CH_3COOH
الشاردية Ionic	الشوارد الموجبة والسالبة فقط	قاسية وهشة، درجات انصهار عالية ناقلة للحرارة والكهرباء	$NaCl$, K_2SO_4, $CaSO_4$, $(NH_4)_3PO_4$
المشتركة Network	ذرات مترابطة بشبكة أحادية أو أكثر	صلبة ، درجات انصهار عالية ، رديئة النقل	الغرافيت، الألماس، الكوارتز الميكا ، الفلدسبار
المعدنية Metalic	شوارد المعدن محاطة بسحابة إلكترونية	تتفاوت في خواصها المعدنية ناقلة جيدة للحرارة والكهرباء	حديد، فضة، نحاس وغيرها مع خلائط المعادن
عديم التبلور Amorphous	شبكات بروابط تكافؤية متكررة بلا انتظام	تتفاوت في خواصها الميكانيكية غير ناقلة للكهرباء	الزجاج ، النايلون، البلاستيك (البولي إتيلين)

7- الشبكات المكعبة — 7. Cubic Lattices

الشبكات البلورية مكعبيّة الشكل من أهم الشبكات استخداماً ، ولها ثلاثة أنواع نوردها ونبينها في الشكل-5.

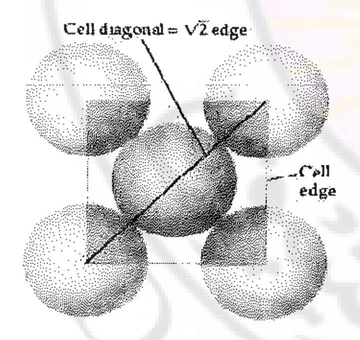
الشكل-5- الأنماط المكعبية الثلاثة للأجسام الصلبة.



I- شبكات مكعبة بسيطة I. Simple Cubic Lattices

وهي أبسطها ، وفيها تشغل الذرات أو الجزيئات رؤوس المكعب ؛ ومثالها O_2 الذي يمتلك عند تجمده شبكة بلورية مكعبة بسيطة.

الشكل-6- الشبكات المكعبية البسيطة.



ومن أجل هذا النمط تــكون العلاقة بين طول حرف الوحدة ℓ ونصف قطر الدقيقة التي تشغل رأس المكعب r هي :

$$2r = \ell$$

$$r = \ell/2 \qquad (3)$$

ويكون نصيب الوحدة الخلوية من الدقائق التي تشغلها هو دقيقة واحدة :

(في كل رأس 1/8 دقيقة × عدد الرؤوس 8 = 1).

II- شبكات مكعبة مركزية الجسم

II. Body-Centered Cubic Lattices

فيها تشغل الدقائق رؤوس المكعب إضافةً إلى مركزه. ومثالها العناصر التالية : Li, Na, K, Fe, Cr.

Cube diagonal = 4 × atom radius = $\sqrt{3}$ edge

الشكل-7- الشبكات المكعبية مركزية الجسم.

وتعطى علاقة نصف قطر الدقيقة r بدلالة طول حرف المكعب ℓ (الوحدة الخلوية) على النحو التالي :

$$2r = d/2 = ½(\sqrt{3})\,\ell = (\sqrt{3}/2)\,\ell$$

وبالتالي يكون لدينا :

$$r = (\sqrt{3}/4)\ell \qquad (4)$$

ويكون نصيب الوحدة الخلوية من الدقائق هو 2 :

(واحدة على الرؤوس 8x1/8=1 ، وواحدة في المركز 1x1=1)

III- شبكات مكعبة مركزية الوجوه

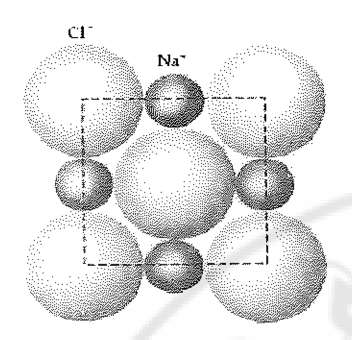
III. Face-Centered Cubic Lattices

وفيها تحتل الدقائق رؤوس المكعب إضافة مراكز وجوهها. ومثالها : Ag, Au, Al, Cu ، بالإضافة إلى الغازات الخاملة.

وتكون العلاقة بين نصف قطر الدقيقة r وطول حرف الوحدة الخلوية ℓ :

$$4r = \sqrt{2}\,\ell$$

الشكل-8- الشبكات المكعبية مركزية الوجه.



One face of the unit cell of NaCl.

وبالتالي يكون لدينا :

$$r = (\sqrt{2} / 4)\ell \qquad (5)$$

ويكون نصيب الوحدة الخلوية من الدقائق التي تشغلها هو 4 :

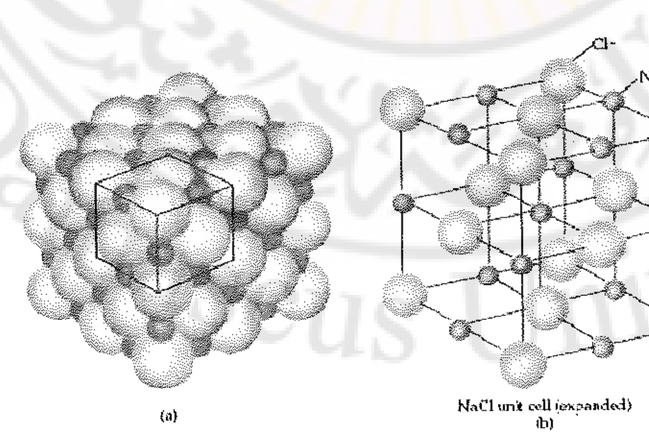
(واحدة على الرؤوس 8x1/8=1 ، وثلاثة في مراكز الوجوه 3 = 6x1/2).

8- الطاقة الشبكية 8. Lattice Energy

بالرغم من أن تشكل الأزواج الإلكترونية يكون مفيداً لشرح التوجهات الدورية فإن التفكير بالمركبات الأيونية كما توجد كأجسام صلبة تحت الشروط العادية تكون أكثر واقعية.

يجتمع كلٌ من الكاتيونات والأنيونات في جميع المركبات الأيونية لتشكّل الشبكة البلورية. ويوضح الشكل-9 مثالاً على ذلك الشبكة البلورية لكلور الصوديوم.

الشكل-9- شبكة كلور الصوديوم.



(a)

NaCl unit cell (expanded)
(b)

تتألف بلورية كلور الصوديوم من أيونات الصوديوم موجبة الشحنة Na^+ (الكاتيونات) وأيونات الكلور سالبة الشحنة Cl^- (الأنيونات). حيث يتجاذب الكاتيون M^{n+} إلى بضعة أنيونات X^{n-} التي تجذب من جهتها العديد من الكاتيونات وهكذا .... إلخ .

بالإضافة لذلك فإنه ثمّة قوى تجاذب مهمة بين الكاتيونات أو بين الأنيونات المتجاورة في الشبكة. ونتيجة لذلك فإن القياس الأكثر واقعية لسلوك المركبات الأيونية تأخذ بعين الاعتبار الطاقة المنتشرة عندما تلتقي الأيونات في الطور الغازي فيما بينها لتشكل الشبكة البلورية الصلبة :

$$Na_{(g)}^{+} + Cl_{(g)}^{-} \rightarrow NaCl_{(g)} \;;\; \Delta H_{Lattice} = -786 \text{ kJ/mol}$$

يُدعى تغير الأنتالبية من أجل هذا التفاعل بالطاقة الشبكية (أو الأنتالبية الشبكية). وتتحدد الطاقة الشبكية بشكل كبير من خلال قوة التجاذب بين الكاتيونات والأنيونات ، وتقاس بأنتالبية التشكل ΔH_f.

لا يمكن للطاقة الشبكية لمركب أيوني أن تقاس مباشرة ؛ وإنما تستنبط من خواص ترموديناميكية أخرى ، أو تحسب من معادلة مشتقة من المعادلة :

$$\Delta H_{formation} \sim - N(n_{+}.n_{-})/d \qquad (6)$$

ويتركّز اهتمامنا هنا في اختبار التوجهات الدورية للطاقة الشبكية ، واستخدامها في إيجاد مسوّغات لبعض المركبات غير المعروفة.

يوضح الجدول-3 الطاقات الشبكية لبعض المركبات الأيونية. وتبيّن القيم في هذا الجدول التوجهات الدورية للطاقة الشبكية لهاليدات المعادن القلوية.

الجدول-3 قيم الطاقة الشبكية لبعض المركبات الأيونية.

المركب	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	NaCl	NaBr
طاقته الشبكية	-1037	-852	-815	-761	-926	-786	-752
المركب	-NaI	KF	KCl	KBr	KI	RbCl	
طاقته الشبكية	-702	-821	-717	-689	-649	-695	

تماماً كما ΔH_f تعتمد على شحنة الأيون فإن ΔH_L هي كّذلك أيضاً. حيث تصبح الطاقة الشبكية أقل سلبية عندما يصبح حجم أيون الهاليد أكبر ، فعلى سبيل المثال تكون الطاقة الشبكية لـــ LiI أقل سلبية من الطاقة الشبكية لـــ LiF. ويلاحظ نفس التوجه عندما يصبح كاتيون المعدن القلوي أكبر ، فمثلاً تكون الطاقة الشبكية لـــ KF أقل سلبية من الطاقة الشبكية لـــ LiF.

يملك كلوريد الصوديوم NaCl أنتالبية تشكّل مولية قياسية تساوي:kJ 411.2 –

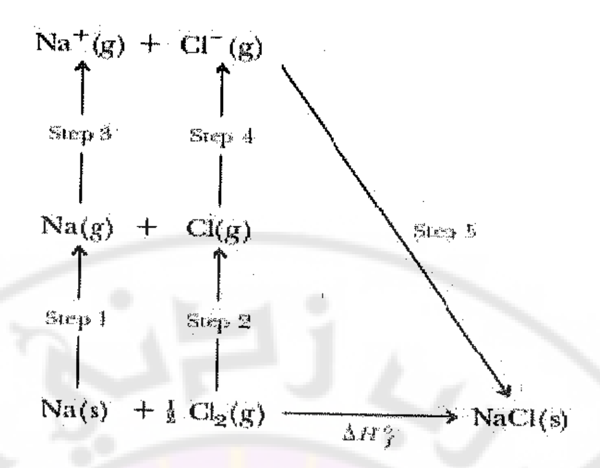
$$Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \ ; \ \Delta H_f^0 = -411.2 \text{ kJ/mol}$$

إذا جرى تفاعل ترموديناميكي ما على مراحل ، وإذا ما كان تغير الأنتالبية لكل مرحلة معروفاً ، فإن التغير الكلي لمقدار الأنتالبية يمكن أن يحسب من قانون هيس – Hess.

ولحساب أنتالبية تشكل NaCl نجزئ العملية الكلية إلى سلسلة مراحل هي :

إن التفاعل النهائي لتشكل كلور الصوديوم من عنصريه هو :

$$Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \ ; \ \Delta H_f^0 = -411.2 \text{ kJ/mol}$$



إن مجموع تغيرات الأنتالبية من أجل المرحلة 1 إلى المرحلة 5 يساوي إلى أنتالبية تشكل $NaCl_s$. تدعى هذه الطريقة لتحليل طاقات التفاعل بحلقة الألمانيين بورن – هابر M. Born – F. Haber.

ويكون تغير الأنتالبية من أجل كل مرحلة في مخطط التفاعل السابق متوفراً من التجربة أو يمكن الحصول عليه من الجداول.

المرحلة-1- (ملحقات جدولية) $\Delta H_{f(Na)g} = +\ 107.32$ kJ/mol

المرحلة-2- (ملحقات جدولية) $\Delta H_{f(Cl)g} = +\ 121.68$ kJ/mol

المرحلة-3- (الشكل-8.13) $EI_{(Na)g} = +\ 496.00$ kJ/mol

المرحلة-4- (الجدول-8.5) $EA_{(Cl)g} = -\ 349.00$ kJ/mol

المرحلة-5- (تشكل $NaCl_{(s)}$) $H5 = -\ 786.00$ kJ/mol

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$= (107.32 + 121.68 + 496 - 349 - 786)\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 = -\ 410.00\ \text{kJ/mol}$$

لاحظ في هذا الحساب أن تغيرات الأنتالبية في المراحل الثلاث الأولى من (1) إلى (3) هي موجبة (أي أنها ماصة للحرارة) ، وتكون الطاقة لازمة لتبخر الصوديوم الصلب ، ومن ثمّ لتأيّن البخار ، وكذلك بالمثل لفصل ذرات Cl من جزيئات Cl_2. وبالعكس فإن قيم ΔH لكل من المرحلتين (4) و (5) تكون سالبة (أي أنها ناشرة للحرارة) ، لأن الطاقة تنتشر عندما تكسب ذرة الكلور إلكتروناً وعندما يتحد Na^+ مع Cl^- لتشكيل الشبكة البلورية.

إن جميع قيم المراحل الخمس يعطي ΔH_f^0 المحسوبة (410.00 kJ/mol –) في توافق جيد مع القيمة التجريبية (411.20 kJ/mol –).

9- طاقة البلورات 9. Energy of Crystals

تمثل طاقة البلورة قوى التجاذب الفعّالة بين الدقائق المكوّنة للبلورة. وتعتبر طاقة البلورة المعيار الأساسي لمدى صلابة البلورة ومتانتها.

وتعرّف طاقة البلورة (أو ما يسمى بالطاقة الشبكة) على أنها :

الطاقة اللازمة لتحويل جزيئة غرامية من المادة من حالتها الصلبة إلى حالتها الغازية ، فهي تمثل طاقة التصعّد Sublimation Energy.

تملك بلورات الأجسام الصلبة ، عموماً ، طاقات بلورية منخفضة جداً ؛ مما يدل على تجاذب جزيئي ضعيف نسبياً كما في جزيء CO_2 الصلب (غاز CO_2 الجاف) حيث تبلغ طاقته البلورية 23.4 kJ/mol. في حين تملك بلورات الأجسام الصلبة الشاردية طاقات بلورية مرتفعة نسبياً ، كما في جزيء NaCl حيث تبلغ طاقته البلورية 770 kJ/mol.

10. Liquid Crystals

10- البلورات السائلة

ثمّة بعض المواد التي تظهر خصائص السوائل والأجسام الصلبة معاً ، وذلك ضمن مجال محدد من درجات الحرارة أعلى بقليل من درجات انصهارها ؛ وتدعى بالبلورات السائلة.

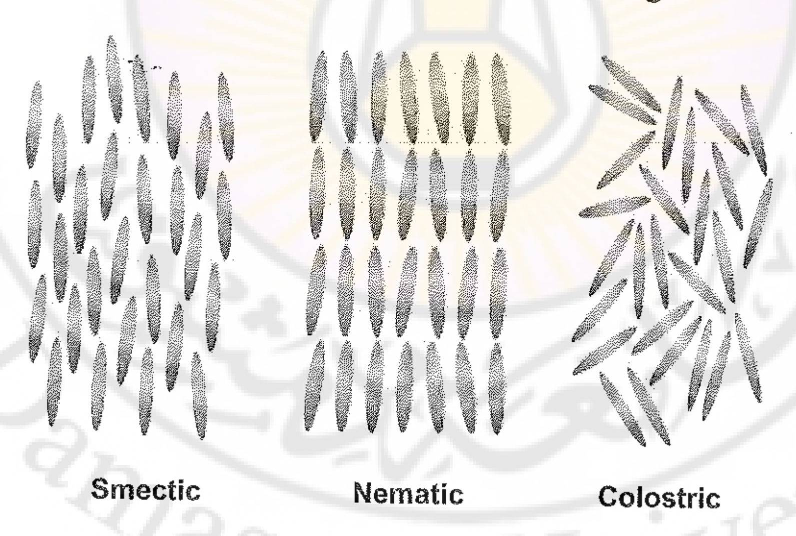
فالبلورات السائلة هي مواد مائعة ، إلاّ أن جزيئاتها تكون مرتبة بأسلوب منتظم للغاية. وعند درجات حرارة أعلى من المذكورة يتمّ فقدان هذا الانتظام ، وتصبح مثل أيّ سائل.

ويوجد ثلاثة أنواع من البلورات السائلة تدعى :

السيماكتيكية **Smectic** – النيماتيكية **Nematic** – الكوليسترية **Colostric**

ويوضّح الشكل-10 الآتي هذه الأنواع الثلاثة.

الشكل-10- الأنواع الثلاثة للبلورات السائلة.



تكمن أهمية هذه البلورات السائلة بطريقة تأثيرها في الضوء.

▪ **البلورات السائلة السيماكتيكية**

تتألف من طبقات مسطحة من جزيئات لها شكل «السيجار» ومحاورها الطولية متوازية. وسمك الطبقة يساوي طول جزيء واحد أو جزيئين. والجزيئات في الطبقة الواحدة قد تكون مرتبة أو عشوائية بحسب طبيعة المادة. وتنزلق الطبقات بعضها فوق بعض بحرية. ولكن الجزيئات في الطبقة الواحدة تبقى موجّهة ولا تتحرك فيما بين الطبقات ولكن تتحرك داخلها.

▪ **البلورات السائلة النيماتيكية**

يكون الانتظام في هذا النوع من الأطوار الوسط أقل منه في حالة الطور السيماكتيكي ويكون الطور النيماتيكي أكثر سيولة. تبقى محاور الجزيئات الطوليةُ متوازيةً ولكنها غير منفصلة في طبقات، والتهيج الحراري يجعل الجزيئات تهتز حول اتجاه وسطي.

▪ **البلورات السائلة الكوليسترية**

وتتألف هذه البلورات من طبقات رقيقة يساوي سمك الطبقة فيها طول جزيء واحد. وتترتب الجزيئات لتكون محاورها الطولية في مستوي الطبقة وتكون هذه المحاور متوازية فيما بينها في الطبقة الواحدة. وكثير من الموجهات الحرارية تتخذ أطواراً وأشكال مختلفة بتغير درجة الحرارة على سبيل المثال الجزيء الذي يسمى «ميسوجين» يمكن أن يأخذ أطواراً وأشكالاً عديدة كلما زادت درجة الحرارة.

فالبلورة الكوليسترية تمتاز بأن الضوء المنعكس عنها يتغير بتغير درجة الحرارة. وهذا ما يسمح باستخدامها بعملية التخطيط الضوئي للجسم ؛ كالذي يجري في الطب من أجل تحديد موقع أحد الأوردة عن طريق درجة حرارة الجلد الأدفء التي يسببها هذا الوريد. وتستعمل البلورات النيماتيكية في صناعة الشاشات للساعات الإلكترونية والتي تمتاز باستهلاكها الضئيل للطاقة.

الفصل الحادي عشر : المزائج والمحاليـــل

Chapter-11: Mixtures & Solutions

1.Introduction

1- تمهيد

كثيراً ما يتردد على أسماعنا في حياتنا اليومية المفردات الثلاث الدارجة : الخليط - Alloy والمزيج - Mixture والمحلول - Solution.

والسؤال الذي يطرح نفسه هنا :

هل من فرق بين تلك المفردات ؟ وإن كان هناك فرق فما هو ؟

إن الإجابة على ذلك تتعلق بمدى ثقافة واطلاع متلقي السؤال ؛ فعلى سبيل المثال إن إجابة من يعمل في مخبر علمي ستختلف بكل تأكيد عن إجابة من يعمل في مطبخ يُطهى فيه ما لذّ وطاب من المأكولات والأطعمة.

من الصعب بمكان أن يستطيع المرء الذي يعمل في المطبخ أن يميّز بين تلك المفردات الثلاث ، فجميعها عند ظنه بنفس المفهوم وذات المدلول تقريباً. أما من عمل في المختبر فإنه سوف لن يجد أي صعوبة أو مشقة في التمييز بين تلك المفردات الثلاث : خليط – مزيج – محلول.

من حيث المبدأ ، لدى إضافة مادة (مهما كانت طبيعتها أو حالتها الفيزيائية) إلى مادة أخرى أو أكثر (أيضاً مهما كانت طبيعتها أو حالتها الفيزيائية) فإنه يتشكل لدينا أحد المسميات الثلاثة : خليط أو مزيج أو محلول.

تستخدم كلمة خليط ، بشكلٍ عام ، للدلالة على إضافات المواد الصلبة إلى بعضها بعضاً. ومن هنا فإننا نسمي ناتج أمثال هذه الإضافات بالخلائط وأهمها الخلائط المعدنية أو الخلائط الصلبة عموماً. أما كلمة المزيج فكثيراً ما دخل اللغط فيها وأسيء فهمها وعدم تمييزها عن كلمة المحلول.

إن إضافة مادة غازية أو سائلة إلى مادة أخرى (أو أكثر) غازية أو سائلة يتشكل لدينا مزيجاً ما. ويمكن لهذا المزيج أن يكون متجانساً أو غير متجانس! وفي الحالة التي يكون فيها المزيج متجانساً نكون أمام المحلول.

وهكذا يُعرّف المحلول على أنه مزيج متجانس Homogeneous Mixture- من مادتين (أو أكثر) في طور واحد. ومن أولى المحاليل التي تخطر على البال ، والتي يدخل فيها الماء عصير الفواكه والمياه المعدنية ؛ وهناك محاليل لا يدخل فيها الماء كالهواء والنفط والسبائك المعدنية والزجاج.

ويخبرنا الواقع التجريبي أن إضافة المادة المنحلة إلى سائل نقي تؤدي إلى تغير في خواص المحل بسبب التغير الحاصل في قوى التأثير المتبادل بين جزيئات المكونين. وهذا ما يلاحظ بالفعل عند إضافة مضاد التجمد إلى ماء مبرد السيارة ؛ حيث تنخفض درجة تجمد الماء في الشتاء وترتفع درجة غليانه في الصيف.

2- مفاهيم وتعاريف أساسية 2. Principle Definitions

حتى نستطيع تفهّم سياق هذا الموضوع لا بدّ من ادخال مجموعة المفاهيم والتعاريف الآتية :

1ً- المحلول Solution : هو مزيج متجانس لمكونين أو أكثر ؛ أو هو تبعثر جزيئي للمواد في بعضها بعضاً.

2ً- المحِلّ (المذيب) Solvent : وهو المكون الأكثر وفرة في المحلول ، ويشار إليه بالدليل (1).

3ً- المنحلّ (المُذاب) Solute : وهو المكون الأقل وفرة في المحلول ، ويشار إليه بالدليل (2).

4ً- الانحلالية (الذوبانية) Solubility : وهي أكبر كمية من المادة المنحلة في كمية محددة من المحل.

5ً- المحلول المشبع Saturated Solution : هو المحلول الذي انحلت فيه أكبر كمية من المنحل ، وذلك في الشروط الاعتيادية من الحرارة والضغط.

6ً- المحاليل المركزة Concentrated Solutions : هي المحاليل القريبة نسبياً من حدّ الإشباع.

7ً- المحاليل الممددة Diluted Solutions : هي المحاليل البعيدة نسبياً عن حدّ الإشباع.

8ً- التجانس Homogeneousity : هو أن يكون للجملة المدروسة نفس التركيب الفيزيائي والكيميائي في جميع أرجائها ، وإذا اختل التساوي في واحدٍ من الخصائص المعنية فتكون الجملة غير متجانسة (Heterogeneous).

ملاحظة-1- يتألف المحلول على الأقل من مكونين : المحِلّ(1) والمنحَلّ (2).

ملاحظة-2- في حال المحاليل المائية ، يُعدّ الماء هو المحِلّ مهما تكن نسبته.

ملاحظة-3- عندما يكون الماء هو المحِلّ فتدعى هذه المحاليل بالمحاليل المائية (Aquose Solutions).

ملاحظة-4- في الحالة العامة يمكن أن يحوي المحلول على أكثر من منحل ، عندئذ يعطى المنحل الثاني الدليل (3) والمنحل الثالث الدليل (4) وهكذا ... .

ملاحظة-5- تختلف الإنحلالية Solubility عن الإنحلال Dissolution ؛ فالإنحلالية تعني مقدرة المادة على الإنحلال ، أما الإنحلال فيعني إمكانية تبعثر المادة في مادة أخرى.

3- تصنيف المحاليل 3. Classification of Solutions

يمكن أن يتشكل المحلول بحسب الحالة الفيزيائية لكل من مكونيه المحلّ والمنحل ، وهكذا يمكن أن نصادف أنواع المحاليل الآتية :

1ً- المحاليل الغازية : نحصل عليها بانحلال الغازات في بعضٍ ووأفضل مثال عليها الهواء.

2ً- المحاليل السائلة : يُحصل عليها بحلّ غاز أو سائل أو صلب في سائل ، ومثالها المياه الغازية والبترول والمحاليل السكرية على التوالي.

3ً- المحاليل الصلبة : نحصل عليها بالبعثرة العشوائية لمساحيق (برادة أو بودرة) المواد الصلبة فيما بينها مشكّلة ما يسمى بالخلائط (السبائك) Alloys.

4- تركيز المحلول 4. Concentration of Solution

يُعرّف التركيز (عموماً) على أنه كمية المادة المنحلة الموجودة في كمية محددة من المحلول أو المحل.

إن تحديد التركيز هو ما يُلجأ إليه في عمليات التحليل الكمي للمواد ؛ سواء كانت عناصر أو مركبات.

يوجد في الكيمياء الكثير من طرائق التعبير عن مفهوم التركيز ، سنتطرق في سياق حديثنا إلى بعضها وأهمها استخداماً من الناحيتين العلمية والعملية.

أولاً- التركيز المئوي Percentage :

ويقسم إلى ثلاثة أقسام :

تركيز وزني مئوي و تركيز حجمي مئوي و الكسر الوزني المئوي.

I– تركيز وزني مئوي –Weight Percent (%W/W) :

وهو عدد وحدات الوزن من المنحل في مائة وحدة وزن من المحلول ؛ ومثاله محلول سكري (أو ملحي) قدره 25%W يعني أن كل 100g من هذا المحلول تحوي 25 g سكر (أو ملح) والباقي (75 g) ماء.

II– تركيز حجمي مئوي (%V) Volume Percent :

وهو عدد وحدات الحجم من المنحل في مائة وحدة حجم من المحلول ، ومثاله محلول كحولي في الماء قدره 30%V يعني أن كل 100 ℓ من هذا المحلول تحوي 30 ℓ من الكحول والباقي (70 ℓ) ماء.

III– الكسر الوزني المئوي (%W) :

وهو عدد الغرامات من المنحل على عدد غرامات المحلول ضرب مائة ، أي:

$$W_t = [m_2 / (m_1 + m_2)] \times 100 \qquad (1)$$

فالمحلول السكري 25% W يكون كسره الوزني المئوي :

$$W_t = [25\ g /(75+25)g] \times 100 = 25\ \%W$$

IV– الكسر الحجمي المئوي (W%) :

هو عدد الميلليترات من المنحل على عدد ميلليترات المحلول ضرب مائة،أي:

$$V_t = [v_2 / (v_1 + v_2)] \times 100 \qquad (2)$$

وبذلك يكون الكسر الحجمي لمحلول الكحول المائي :

$$V_t = [30\ \ell/(70+30)\ell] \times 100 = 30\ \%V$$

ثانياً– التركيز المولي (C) Molarity

يُعرّف التركيز المولي (المولاري واختصاراً المولية) :

على أنه عدد مولات المنحل n_2 في ليتر واحد من المحلول ، أي :

$$M = C = n_2(mol) / v(1\ell) \qquad (3)$$

ثالثاً– التركيز النظامي (N) Normality

يُعرّف التركيز النظامي (النظامية) :

على أنه عدد مكافئات المنحل Ω_2 في ليتر واحد من المحلول ، أي:

$$N = \Omega_2(--) / v(1\ell) \qquad (4)$$

ونحصل على عدد المكافئات Ω_2 بتقسيم كتلة المادة m على وزنها المكافئ E

$$\Omega_2 = m / E \qquad (5)$$

ويُعرف الوزن المكافئ E : أنه وزن الصيغة الجزيئية M للمركب مقسوماً على عدد وظائفه x (أو عدد إحدى ذراته مضروباً بتكافؤها).

$$E = M / x \qquad (6)$$

رابعاً– التركيز المولالي : (m) Molality

يُعرّف التركيز المولالي (المولالية) :

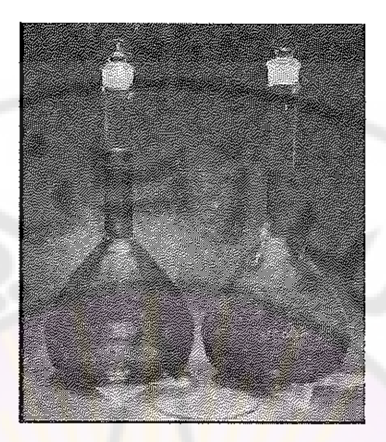
على أنه عدد مولات المنحل في 1 كيلوغرام من المحل ، أي :

$$m = n_2(mol) / W_1(1kg) \qquad (7)$$

ويوضّح الشكل–1 التالي مقارنة لمحلولين لكرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4)

في الماء أحدهما تركيزه $0.1\ mol/\ell$ (أيمن الشكل) والآخر تركيزه $0.1\ mol/kg$ (أيسر الشكل).

الشكل-1- دورق محلول لكرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) في الماء بتركيز:



الأيمن$0.1M$ مولاري والأيسر $0.1m$ مولالي.

خامساً- الكسر المولي Mole Fraction

يُعرّف الكسر المولي للمحل في المحلول : أنه عدد مولات المحل على مجموع عدد مولات كلٍ من المحل والمنحل ، أي :

$$X_1 = n_1 / (n_1+n_2) \qquad (8)$$

ويُعرّف الكسر المولي للمنحل في المحلول : أنه عدد مولات المنحل على مجموع عدد مولات كلٍ من المحل والمنحل ، أي :

$$X_2 = n_2 / (n_1+n_2) \qquad (9)$$

نتيجة-1- ينتج من تعريف الكسر المولي أن مجموع الكسور المولية لجميع مكونات المحلول (أو المزيج) يساوي الواحد ، أي :

$$X_1 + X_2 + \ldots\ldots = 1 \qquad (10)$$

أو بشكلٍ عام فإن :

$$\sum X_i = 1 \qquad (10)'$$

سادساً- التركيز بواحدة ppm أو ppb

تكون المحاليل الطبيعية عادة شديدة التمديد. ولذلك فإن كيميائيي البيئة والبيولوجيين والجيولوجيين وعلماء البحار يستخدمون مقادير صغيرة في التركيز للدلالة على الكميات الزهيدة أو آثار (Traces) المواد في محاليلها ، ويُعبّرون عنه بواحدة mg/ℓ للمحلول (عدد الميلليغرامات من المادة المنحلة في ليتر من المحلول) ، أو الجزء من المادة المنحلة في مليون جزء من المحلول.

ولأن المحلول ممددٌ جداً (كثافته قريبة من كثافة الماء) ، فيمكن اعتبار وزن ليتر المحلول مساوياً إلى 1kg وبالتالي فإن التركيز بواحدة :

$$1ppm = (1\ mg/1\ \ell) = (1\ mg/10^6\ mg) = 1part/10^6part \qquad (11)$$

وبنفس الأسلوب تعرّف واحدة التركيز الأصغر أيضاً وهي الـ ppb (أي عدد الميكروغرامات من المادة المنحلة في ليتر من المحلول) ، أو الجزء من المادة المنحلة في بليون جزءً من المحلول.

$$1\ ppb = (1\ \mu g/1\ \ell) = (1\ \mu g/10^9\ \mu g) = 1\ part/10^9\ part \qquad (12)$$

4-1- التحويل بين واحدات التركيز

4.1-Converting between Concentration Units

إن واحدات التركيز التي غالباً ما تصادف في الكيمياء هي المولية والمولالية والتركيز المئوي (الوزني والحجمي) وعدد الأجزاء بالمليون بالإضافة إلى عدد الأجزاء بالبليون.

وبالرجوع إلى التعريف العام للتركيز يصبح من السهل التحويل بين مختلف واحدات التركيز. فمن العلاقتين (5 و 6) نستنتج العلاقة بين التركيزين المولي C والنظامي N :

$$V = (n/C) = (\Omega/N) \qquad (13)$$

وبالتالي نجد :

$$N = x \, . \, C \qquad (14)$$

تطبيق-1- إذا كان التركيز المولي لحمض الكبريت (0.3 M) فكم تكون نظاميته ؟

الحـــل :

من العلاقة (14) : $N = x \, . \, C$

$$N = 2 \text{ mol}^{-1} \times 0.3 \text{ mol. } \ell^{-1} = 0.6 \ \ell^{-1}$$

تمرين-1- ما التركيز المولي لهيدروكسيد الكالسيوم ، علماً بأن نظاميته تبلغ ($0.3 \ \ell^{-1}$)؟

تمرين-2- احسب مولية كلٍ من المحاليل التالية :

أ- 1.5 mol من KCl في 2ℓ من المحلول.

ب- 0.750 mol من H_2SO_4 في 1.35ℓ من المحلول.

ج- 0.50 mol من NaOH 1ℓ من المحلول.

د- 44.5 g من CH_3COONH_4 في 600 ml من المحلول.

تمرين-3- ما هي نظامية كلٍ من المحاليل التالي :

أ - 22 g من $Sr(OH)_2$ في 800 ml من المحلول.

ب- 1.5ℓ من محلول ينتج عن انحلال 25 g من Na_2O في كمية كافية من الماء.

ج- 500 ml من محلول 0.25M عندما يجري التعديل التام للحمض.

د- 400 ml من محلول H_2SO_4 يحتوي على 0.135 مكافئاً غرامياً.

5- الانحلال 5. Dissolution

تكون عملية انحلال المواد في المحلات محدودة مهما تكن الكمية المنحلة صغيرة أو كبيرة. ويُفسّر اختلاف انحلال المواد بعضها في بعض من خلال قوى التجاذب الناشئة بين جزيئات (أيونات) المنحل وجزيئات (أيونات) المحل.

5-1- العوامل المؤثرة على الانحلال

5.1- Factors Affecting on Dissolution

يتعلق انحلال المواد بعضها في بعض بالعوامل الثلاثة التالية : طبيعة المحل والمنحل – درجة الحرارة – الضغط.

5-1-1- طبيعة المحل والمنحل

5.1.1- Nature of Solvent & Solute

تنص القاعدة العامة في الكيمياء على أن الشبيه يحلّ مشابهه. وهذا يعني أن عملية الانحلال تتم على أحسن ما يمكن ، عندما تكون جزيئات المنحل مماثلة في البنية والخواص الكهربائية لجزيئات المحل ، وكمثال على ذلك الماء والكحول اللذان ينحلان معاً بجميع النسب ؛ في حين أن النفط لا ينحلّ في الماء. وكذلك فإن كلّ من ملح الطعام والسكر ينحل في الماء ، بينما لا ينحل اليود فيه ، وإنما ينحل في البنزن أو في رباعي كلور الكربون. وهكذا نخلص إلى النتيجة التالية :

المواد القطبية تنحل في القطبية ، والمواد غير القطبية تنحل في اللاقطبية.

ملاحظة – إن لطول السلسلة الهيدروكربونية تأثيراً سلبياً على عملية انحلال الكحوليات في الماء.

5.1.2- Temperature — 5-1-2- درجة الحرارة

I- يزداد انحلال المواد الصلبة (والسائلة) عموماً بارتفاع درجة الحرارة. وتعطي العلاقة التالية تابعية الانحلال إلى درجة الحرارة :

$$\ell n(m_2/m_1) = (\Delta H/R).(T_2-T_1)/T_2.T_1 \qquad (11)$$

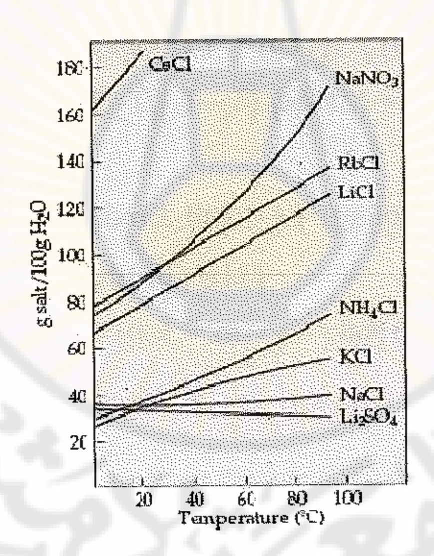
حيث : ΔH هي كمية حرارة (أو أنتالبية) الإنحلال المرافقة.

m_2 , m_1 هما التركيزان المولاليان الموافقان لـدرجتي الحرارة T_1 , T_2.

وتعطى حرارة الانحلال في الجداول الفيزيائية.

يبيّن الشكل-1 تابعية الإنحلالية لدرجة الحرارة للعديد من الأملاح المختلفة.

الشكل-1 - تابعية انحلال الأجسام الصلبة إلى درجة الحرارة.



II- يتناقص انحلال الغازات بالمحاليل السائلة بارتفاع درجة الحرارة ، وهذا ما يلاحظ في مياه المحيطات والأنهار. ففي فصل الصيف تنقص نسبة الأوكسجين المنحلة في الماء عما هي عليه في فصل الشتاء. وهذا ما يلاحظه

البيولوجيون من ازدياد تكاثر الكائنات الحية المائية في فصل الشتاء عنه في فصل الصيف. وكذلك عند تسخين الماء فإنه يلاحظ تشكل فقاعات نتيجة انفصال جزيئات غاز الأوكسجين المنحلة في الماء لدى ارتفاع درجة حرارته.

تطبيق-2- ينحل 80 g من نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) في 1 ليتر من الماء في الدرجة 27^oC فكم ينحل منه في الدرجة 37^oC علماً بأن حرارة انحلاله المولية تبلغ 1300 J/mol.

الحـــل :

لنحسب التركيز المولالي لمحلول (80 g) من نترات الأمونيوم في (1ℓ) من الماء.

وبحسب تعريف المولالية (العلاقة-7) : $m = n_2(mol) / W_1(1kg)$

نجد أن : $n_2 = 80\ g/ 80\ g,mol^{-1} = 1\ mol$

وبما أن ليتر الماء يُكافئ 1kg ماء فإن هذا المحلول يكون تركيزه المولالي تعريفاً :

$$m_1 = 1(mol) / 1(1kg) = 1\ (mol/kg)$$

وبتطبيق العلاقة (11) : $\ell n(m_2/m_1) = (\Delta H/R).(T_2-T_1)/T_2.T_1$

يكون لدينا :

$$\ell n(m_2/1\ mol.kg^{-1}) = 1300\ J.mol^{-1}/8.314J.mol^{-1}.K^{-1})\ X$$
$$(310-300)K/310x300K^2 = 0.0168$$

ومنه : $\ell nm_2 = 0.0168 \rightarrow m = 1.0170$

5-1-3- الضغط 5.1.3. Pressure

أ- لا تأثير يذكر للضغط على انحلال كل من السوائل والأجسام الصلبة.

ب- يزداد انحلال جميع الغازات بازدياد الضغط الجزئي للغاز المنحل .

وتعطى تابعية انحلال الغازات إلى الضغط من خلال قانون هنري Henry في انحلال الغازات ، والذي ينص على أن :

تركيز الغاز المنحل في المحلول C_g يتناسب طرداً والضغط الجزئي للغاز الموجود فوق المحلول :

$$C_g = k_H.P_g \qquad (12)$$

حيث : k_H ثابت هنري.

ومن أجل تركيزين مختلفين لنفس الغاز نكتب :

$$C_g^{I}/C_g^{II} = P_g^{I}/P_g^{II} \qquad (13)$$

ويبين الجدول-2 الآتي قيم ثوابت هنري لبعض الغازات الشائعة.

الجدول-2- ثوابت قانون هنري (في درجة الحرارة 25^oC) بواحدة mol/ℓ.Pa.

الغاز	N_2	O_2	CO_2
k_H (mol/ℓ.Tor)	$8.420x10^{-7}$	$16.60x10^{-7}$	$448.0x10^{-7}$

تطبيق-3- ينحل $0.050\ mol.ℓ^{-1}$ من غاز تحت الضغط 100 kPa ، فكم يذوب منه إذا ارتفع الضغط خمسة أضعاف ما كان عليه ؟

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (13) : $C_g^{I}/C_g^{II} = P_g^{I}/P_g^{II} \rightarrow C_g'' = C_g'\ (P_g''/P_g')$

$C_g'' = 0.050\ mol.ℓ^{-1}(5P_g'\ /\ P_g') = 0.250\ mol.ℓ^{-1}$

تطبيق-4- احسب ثابت هنري في التطبيق-3 .

الحـــــل :

بتطبيق العلاقة (12) بالشكل : $C_g = k_H.P_g \rightarrow k_H = C_g/P_g$

$k_H = (C_g'/P_g') = (C_g''/P_g'') = 5x10^{-7}\ mol/ℓ.Pa$

تطبيق-5- يذوب الأوكسجين المجمّع فوق الماء تحت ضغط (كلي) 101 kPa وعند الدرجة 25^0C إلى حدّ أقصى 0.039 g/ℓ ، فكم ستكون انحلاليته إذا أصبح ضغطه الجزئي فوق الماء 107kPa ، علماً بأن ضغط بخار الماء عند ذات الدرجة من الحرارة يساوي 3.17 kPa.

الحــــل :

انطلاقاً من مفهوم الضغط الكلي : $P = p_{O2} + p_{H2O}$

نجد أن ضغط غاز الأوكسجين : $p_{O2} = P - p_{H2O}$

وبتطبيق قانون هنري العلاقة (13) بشكلها : $m_2 = m_1(p_2/p_1)$

نجد : $m_2 = 0.039\ g.\ell^{-1}.(107kPa/97.83kPa) = 0043\ g.\ell^{-1}$

6- تحضير المحاليل الكيميائية

6. Preparation of Chemical Solutions

هناك طريقتان مختلفتان لتحضير المحاليل الكيميائية ، وذلك تبعاً للحالة الفيزيائية التي تكون بها المادة الأصلية المراد حلها. وبغض النظر عن انحلال الغازات (بسبب صعوبة التعامل معها من الناحية العملية) فسنقتصر الحديث فقط على انحلال كلٍ من المواد السائلة والمواد الصلبة في السوائل.

6-1- تحضير محاليل المواد الصلبة في السوائل

6.1. Preparation of Solutions of Solids in Liquids

سنعتمد سلم التركيز الجزيئي الحجمي (المولاري) الذي يعرّف على أنه عدد مولات المادة المنحلة على حجم ليتر واحد من المحلول.

لتحضير محلول بتركيز مولي معين يجب حساب كمية المادة الصلبة اللازم إذابتها في حجم معلوم من المحلول حتى نحصل على التركيز المطلوب.

طريقة تحضير محلول عياري بتركيز مولي معلوم:

تستخدم هذه الطريقة للمركبات الصلبة سواء كانت أملاحاً أو أسساً وحمض الأوكساليك الصلب فقط.

ومن أجل القيام بذلك :

1- علينا حساب كتلة المادة الصلبة.

لنفترض أننا نريد تحضير محلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي تركيز (1 M) وحجم (100 mℓ).

2- إن كتلة المول من NaOH هي :

$$m_{NaOH} = 23 + 16 + 1 = 40\ g$$

ومن العلاقة (3) :

التركيز المولاري = عدد المولات / الحجم باللتر

نستنتج أن :

عدد المولات = التركيز المولاري × الحجم باللتر

$$n_{NaOH} = 1\ M \times 0.1 = 0.1\ mol$$

كتلة المادة = كتلة المول × عدد المولات

$$m_{NaOH} = 40\ g.mol^{-1} \times 0.1\ mol = 4\ g$$

ملاحظة – يمكن حساب كتلة المادة مباشرة من العلاقة التالية:

كتلة المادة = كتلة المول × التركيز المولي × الحجم باللتر

$$m_{NaOH} = 40\ g.mol^{-1} \times 1\ mol.\ell^{-1} \times 0.1\ \ell = 4\ g$$

خطوات العمل:

1- نوزن بدقة كافية 4 g من NaOH باستخدام ميزان تحليلي حساس مع الانتباه لنظافة الميزان قبل وبعد الاستخدام.

2- نضع كمية هيدروكسيد الصوديوم الموزونة بحذر شديد في بالون معايرة سعته بالحجم المطلوب تحضيره مستعينين بقمع مناسب.

3- نضيف جزئياً الماء المقطر إلى البالون الحاوي على الهيدروكسيد الموزون ونغلق فوهة البالون بالسدادة المصنفرة (أو بالإبهام) ثم نرجّ المحتوى شاقولياً حتى تمام الذوبان.

4- نكمل بالماء المقطر المحلول حتى بلوغ العلامة ، ثم نغلق الدورق بالسدادة ونرجّ المحلول دائرياً. وبذلك نكون قد حصلنا على محلول من هيدروكسيد الصوديوم المطلوب.

6-2- تحضير محاليل المواد السائلة في السوائل

6.1. Preparation of Solutions of Liquids in Liquids

وهنا سنعتمد سلم التركيز الجزيئي الحجمي (المولاري) المعرّف بالصيغة السابقة.

طريقة تحضير محلول قياسي بتركيز معلوم:

تستخدم هذه الطريقة للحموض عموماً ، لأنها عبارة عن مواد غير قياسية بسبب قابليتها للتطاير ، لأنه لا يمكن تحضير محاليل قياسية منها مباشرة. لذلك يستخدم محلول معلوم التركيز بصورة تقريبية لتعيين تركيز المحلول بالضبط بمعايرته بمحلول قياسي لمحلول أساسي من كربونات الصوديوم.

لنفرض أننا نريد تحضير محلول من حمض كلور الماء HCl تركيزه 0.1 M وحجمه 100 mℓ ؛ علماً بأن تركيز حمض الهيدروكلوريك الوزن المئوي يساوي (36% W) وكثافته (1.18 g/mℓ).

نحسب كتلة الحمض اللازمة لتحضير 100 mℓ بتركيز 0.1 M

بما أن كتلة المول من HCl : $m_{HCl} = 1 + 35.5 = 36.5$ g

كتلة الحمض = كتلة المول × التركيز المولاري × الحجم باللتر

$$m_{HCl} = 36.5 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol.}\ell^{-1} \times 0.1\ \ell = 3.65 \text{ g}$$

بما أن تركيز الحمض 36% W ، فهذا يعني أن :

كـل 36 g من الحمض توجد في 100 g من المحلول

وكل 3.65 g من الحمض توجد في X g من المحلول

وباستخدام القاعدة الطردية الثلاثية (جداء الطرفين = جداء الوسطين)

إذن كتلة الحمض : $X = 3.65 \times 100/36 = 10$ g

ويسهل علينا أخذ كمية الحمض بالحجم فضلا عن وزنها ، نظراً لأن المادة غير قياسية وستكون عملية الوزن غير سهلة.

إذن حجم الحمض : كتلته / كثافته

$$V = 10 / 1.18 = 8.5 \text{ m}\ell$$

خطوات العمل :

1– املأ جزيئياً بالون معايرة سعته (100 mℓ) بالماء المقطر مستعينا بالقمع.

2– خذ بالماصة المدرّجة (8.5 mℓ) من الحمض المركّز بحرص شديد وضعها في بالون المعايرة السابق.

3- اغسل الماصة المدرجة بقليل من الماء المقطر وأضف ماء الغسيل إلى الدورق ، كرر هذه العملية ؛ ثمّ أكمل الدورق بالماء المقطر حتى العلامة.

4- أغلق الدورق بالسدادة المصنفرة الخاصة به حصراً ، ثم رجّه بحذر بشكل دائري حتى يختلط المحلول. وبذلك نكون قد حصلنا على محلول من حمض كلور الماء(HCl) المطلوب.

ملاحظة مهمة – من المعلوم أن المحاليل عادة ما تفقد فاعليتها بعد مرور فترة من الزمن ، وخاصة الأحماض (بسبب تغير تركيبها نتيجة تفككها لتعرضها لعوامل كثيرة كالجو والحرارة والضغط والرطوبة والضوء...). لذا يجب تغييرها مع بداية كل عام دراسي جديد (على أبعد تقدير ، أو كلما دعت الضرورة) ، ومراعاة تحديد الكمية المطلوبة.

يعطي الجدول التالي الكثافات (بواحدة غ/سم^3) والتراكيز الوزنية المئوية لبعض الحموض الشائعة.

الجدول-3- كثافات وتراكيز وزنية مئوية لمواد حمضية وقلوية سائلة.

الحمض	صيغته	الكثافة g/cm^3	التركيز المئوي الوزني % W
حمض الكبريت	H_2SO_4	1.84	96.6
حمض كلور الماء	HCl	1.19	37.2
حمض الآزوت	HNO_3	1.40	67.1
حمض الخل	CH_3COOH	1.05	99.5
ماءات الأمونيوم	NH_4OH	0.91	25.0

تمرين-4- احسب مولية ونظامية كل من المحاليل التالية :

1- محلول HNO_3 تركيزه 40% W وكثافته $1.25\ g.cm^{-3}$.

2- محلول CH_3COOH تركيزه 60% W وكثافته $1.26\ g.cm^{-3}$.

3- محلول H_2SO_4 تركيزه 25% W وكثافته $1.18\ g.cm^{-3}$.

6.3. Dillution's Rulls

6-3- قاعدة التمديد

ما يهمنا عند القيام بإجراء المعايرات الكيميائية على اختلاف أنواعها التوصل إلى نقطة التكافؤ. ونعني بنقطة التكافؤ في حال معايرة حمض (مجهول التركيز) بأساس معلوم التركيز ، على سبيل المثال ، هو تساوي عدد مكافئات الحمض (Ω_a) المعايَر مع عدد مكافئات الأساس (Ω_b) المعاير ، أي : عند التعادل ؛ هذا يعني انه في نقطة التعادل يتساوى عدد مكافئات المؤكسد Ω' مع عدد مكافئات المرجع Ω ، أي أن :

عدد مكافئات الحمض (Ω_a) = عدد مكافئات الأساس (Ω_b) (14)

ولما كان عدد المكافئات يساوي إلى حجم المحلول المستخدم (أو المستهلك) مضروباً بتركيزه النظامي [وفقاً للعلاقة (4)] ، أي :

$$\Omega_b = N_b \cdot V_b \quad ; \quad \Omega_a = N_a \cdot V_a$$

وبناءً عليه يمكن التوصل إلى العلاقة الأساسية في المعايرة بالشكل التالي :

$$\mathbf{N \cdot V = N' \cdot V'} \qquad (15)$$

تطبيق-**6**- كيف تحضر المحاليل التالية :

1ً- 1 ليتر من محلول $(NH_4)_2SO_4$ موليته 0.5M بدءاً من $(NH_4)_2SO_4$ الصلبة ؟

2ً- 37 مل من محلول H_2SO_4 نظاميته 0.8N بدءاً من محلوله المركز 17.8M ؟

3ً- 3 مل من محلول NaOH نظاميته 0.2N بدءاً من محلوله المركز 6M ؟

4ً- 50 مل من محلول H_2SO_4 نظاميته 0.5N بدءاً من محلوله المركز 1M ؟

الحـــــل :

1ً- لتحضير ا ليتر من محلول كبريتات الأمونيوم تركيزه المولي 0.5M نأتي بنصف مول من $(NH_4)_2SO_4$ ونضعها في وعاء سعته 1ℓ ونضيف الماء حتى العلامة.

2ً- إن حمض الكبريت الذي موليته 17.8 يكافيء 35.6 = 2x17.8 = N =2M

وبتطبيق قاعدة التمديد : $N_a.V_a = N_b. N_b \longrightarrow V_a = V_b . (N_b/N_a)$

$$V_a = 0.8x(37/35.6) = 0.83 \text{ ml}$$

وهكذا فإنه لتحضير 37ml من محلول حمض الكبريت 17.8M نأخذ 0.83 ml ونمددها بالماء حتى يصبح الحجم 37ml .

3ً- $N_b . V_b = N_a . V_a \longrightarrow V_b = V_a . (N_a/N_b)$

$$V_b = 3ml \, x(0.2/6) = 0.1 \text{ ml}$$

وهكذا نأخذ 0.1 ml من محلول الصود الكاوي موليته 6M ونمددها بالماء حتى يصبح حجمها 3ml .

4ً- $V_a = V'_a . (N'_a/N_a) \longrightarrow$ (ممدد) $N_a . V_a = N'_a . V'_a$ (مركز)

$$V_a = 50ml \, x \, (0.5/2) = 12.5 \text{ ml}$$

وهكذا نأخذ 12.5 ml من حمض الكبريت 2M (or 1N) ونمددها بالماء حتى يصبح حجمها 50ml.

تطبيق-7- لتعديل عينة من حمض وزنها (4.93 g) تعديلاً تاماً لزم (129 mℓ) من محلول هيدروكسيد الباريوم (0.85 N) ، ما هو المكافيء الغرامي لهذا الحمض؟

الحـــل :

انطلاقاً من العلاقة (14) : عدد مكافئات الحمض (Ω_a) = عدد مكافئات الأساس (Ω_b)

$$\Omega_b = N_a.V_a = \Omega_a$$

$$0.85 \text{ N} \, x129 \text{ m}\ell = \Omega_a = (m/E) = 4.93 \text{ g}/E$$

$$E = 4.93 \text{ g}/0.85 \text{ N} \, x129 \text{ m}\ell = 44.96 \text{ g}$$

الفصل الثاني عشر : تفاعلات الأكسدة والإرجاع

Chapter-12 : Oxidation-Redaction Reaction

1. Introduction 1- تمهيد

يأتي مفهوم الأكسدة والإرجاع من التفاعلات التي تعرف من قرون طويلة. فقد تعلمت الحضارات القديمة كيف تتحول أكاسيد المعادن وكباريتها إلى المعادن ؛ أي كيف ترجع الفلزات إلى المعادن.

وكمثال معاصر ، هو إرجاع أكسيد الحديد Fe_2O_3 بأول أكسيد الكربون CO لإعطاء معدن الحديد :

$$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \rightarrow 2Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)}$$

في هذا التفاعل يزيح أول أكسيد الكربون الأوكسجين من أكسيد الحديد ، ليقال بأن أكسيد الحديد قد أُرجع ومن جهة ثانية فإن CO عامل إرجاع Agent of Reduction ، لأنه يتسبب بإرجاع فلز الحديد إلى معدن الحديد ؛ وبالتالي فإنه يدعى بالعامل المرجع (أو المرجع اختصاراً) Reducing Agent.

وبالمقابل ، فإن Fe_2O_3 هو عامل أكسدة Agent of Oxidation ؛ لأنه يتسبب بأكسدة أول أكسيد الكربون بإعطائه الأوكسجين محولاً إياه إلى ثنائي أكسيد الكربون ؛ ومن ثمّ فإنه يدعى بالعامل المؤكسد (أو اختصاراً المؤكسد). Oxidizing Agent.

إن أي عملية يضاف فيها الأوكسجين إلى مادة أخرى هي أكسدة بالمفهوم الضيق ، كما في تفاعل المغنيزيوم مع الأوكسجين :

$$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$$

حيث يُعتبر الأوكسجين في هذا التفاعل هو المؤكسد والمغنيزيوم هو المرجع. ومن المفيد أن نذكر هنا أن العنصر المؤكسد (O) قد أرجع ، وأن العنصر المرجع (Mg) قد أكسد.

يمكن أن نجمل الملاحظات التجريبية السابقة والمحددة الملامح من خلال الاستنتاجات المهمة التالية :

1- إذا تأكسد أحد المواد الكيميائية ، فإن مادة أخرى يجب أن ترجع في نفس الوقت. ولذلك فإن هذه التفاعلات تدعى عادة بتفاعلات الأكسدة والإرجاع.

2- إن العامل المرجع هو ذاته يتأكسد ، والعامل المؤكسد يرجع.

3- عملية الأكسدة هي عكس عملية الإرجاع.

4- إن عمليتي الأكسدة والإرجاع مترافقتان ومتلازمتان حتماً.

تبين التفاعلات الموصوفة سابقاً أن إزاحة الأوكسجين عملية إرجاع -Reduction Process ، وأن إضافته عملية أكسدة -Oxidation Process.

2- تفاعلات الأكسدة والإرجاع وانتقال الإلكترونات

2. Redox Reaction & Electron Transfer

لا يدخل الأوكسجين في جميع تفاعلات الأكسدة والإرجاع. ولكن جميع تفاعلات الأكسدة والإرجاع يدخل فيها انتقال الإلكترونات بين المواد

المشاركة بالتفاعل. فعندما تكتسب المادة الكترونات ، يقال بأنها أرجعت ؛ لأنه يوجد إرجاع في الشحنة الكهربائية على ذرة المادة (أو العنصر).

وفي المعادلة الأيونية الإجمالية الموضحة فيما يلي :

$$2Ag_{(aq)}^{+} + Cu_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Cu_{(aq)}$$

ترجع Ag^+ أيون الفضة المشحونة إيجاباً إلى Ag ذرة الفضة غير المشحونة ، وذلك باكتسابها إلكتروناً من معدن النحاس. ولأن النحاس يقدم الإلكترونات ويتسبب بإرجاع أيون الفضة فإنه يمثل العامل المرجع وعندما تفقد مادة الإلكترونات ، فإن الشحنة الكهربائية على ذرة المادة (العنصر) تزداد ، ويقال بأن المادة تأكسدت.

في مثالنا السابق ، فإن معدن النحاس يمنح الإلكترونات ليصبح Cu^{2+} ؛ وحتى يتم ذلك فإن مادة ما يجب أن توجد لتأخذ الإلكترونات المقدمة من النحاس. وفي هذه الحال فإن Ag^+ هو مستقبل الإلكترون حيث ترجع شحنته إلى الصفر في معدن الفضة. وبالنتيجة فإن Ag^+ هو العامل الذي يتسبب بأكسدة معدن النحاس ؛ ومن ثمّ فإن أيون الفضة Ag^+ عامل مؤكسد.

وهكذا نجد في كل تفاعل أكسدة وإرجاع أن أحد المتفاعلات يرجع ، ويكون نتيجة لذلك مؤكسداً ، ومتفاعل آخر يؤكسد ، ويكون نتيجة لذلك مرجعاً.

وفي الخلاصة إذا فقدت ذرة (أو مجموعة ذرية) إلكترون أو أكثر فإنها تتأكسد وتكون عاملاً مرجعاً : $X \rightarrow X^{n+} + ne^-$

أما إذا اكتسبت الذرة (أو المجموعة الذرية) إلكتروناً أو أكثر فإنها ترجع ، وتكون عاملاً مؤكسداً : $Y + ne^- \rightarrow Y^{n-}$

وبالعودة إلى تفاعل المغنيزيوم والأوكسجين نجد أن الأوكسجين هو المؤكسد لأنه يأخذ الإلكترونات (4e لكل جزئ) لينتقل إلى أيون الأوكسجين :

$$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2[Mg^{2+}, O^{2-}]$$

وفي ذات التفاعل فإن معدن المغنيزيوم Mg هو المرجع ، لأن كل ذرة فيه تعطي إلكترونين لتشكل الأيون Mg^{2+}.

3. Oxidation Numbers
3- أرقام الأكسدة

كيف يمكننا أن نتكلم عن تفاعل أكسدة وإرجاع عندما نراه ؟

وكيف يمكننا أن نعلم أي من المواد كسبت أو فقدت إلكترونات ؟ وأي منها هو مؤكسد أم مرجع ؟

ويكون الجواب من خلال البحث عن التغير في رقم الأكسدة للعنصر الجاري في التفاعل. ويعرف رقم الأكسدة لذرة في جزئ أو أيون كشحنة كهربائية تملكها الذرة ، أو يبدو أنها تملكها. وكما هو محدد من خلال بعض التعليمات ، الواردة لاحقاً ، من أجل عائدية (تابعية) أرقام الأكسدة. ولكن قبل ذلك يجب لفت النظر إلى نقطتين مهمتين هما:

أولاً : ما عدا الأيون أحادية الذرة ، فإن رقم الأكسدة من أجل الذرة لا يمثل الشحنة الكهربائية الفعلية على تلك الذرة. ورغم ذلك فإن أرقام الأكسدة تكون مفيدة ، لأنها الوسيلة للتعرف على تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

ثانياً : يكون على الأغلب مفيداً معرفة فيما إذا أمكن أن يصنف التفاعل كتفاعل أكسدة وإرجاع ، أو كتفاعل حمض - أساس ، أو كتفاعل ترسيب ، أو أي تفاعل آخر.

إن سبب تعلّم أرقام الأكسدة في هذا المجال هو من أجل أن نكون قادرين للتعرف على التفاعلات التي تشكل عمليات أكسدة وإرجاع.

3-1- تعليمات لتحديد أرقام الأكسدة
3.1- Guidelines for Determining Oxidation Numbers

1- إن كل ذرة في العنصر النقي تملك رقم أكسدة صفر. فرقم أكسدة Cu في النحاس المعدن هو 0 ، وكذلك صفر من أجل كل ذرة في I_2 أو O_8.

2ً- من أجل الأيونات الحاوية على ذرة مفردة (أحادية) فإن رقم الأكسدة يساوي إلى الشحنة الموجودة على الأيون. تتشكل عناصر المجموعات (الفصائل) 1A و 2A و 3A أيونات أحادية الذرة ذات شحنة موجبة ، ورقم أكسدة يساوي إلى رقم الفصيلة.

ونتيجة لذلك فإن الألمينيوم يشكل الأيون Al^{3+} ، ويكون رقم أكسدته 3+.

3ً- رقم أكسدة الفلور F في مركباته مع غيره من العناصر هو دائماً 1-.

4ً- يملك كل من Cl و Br و I رقم أكسدة 1- في مركباتها ما عدا عندما تتحد مع الأوكسجين أو الفلور وهذا يعني أن Cl يأخذ رقم أكسدة 1- في NaCl (الذي يأخذ فيه Na رقم الأكسدة 1+ ، كما هو متوقع لكونه عنصراً من الفصيلة 1A). ولكن في الأيون ClO^{-} فإن ذرة Cl تأخذ رقم أكسدة 1+ (وتأخذ ذرة O رقم أكسدة 2- ، انظر البند السابق من التعليمات).

5ً- رقم أكسدة H هو 1+ و O هو 2- في معظم مركباتهما.

رغم أن هذا يُطبق من أجل الكثير من المركبات فإن بضعة استثناءات تحدث :

I- عندما يشكل H مركباً ثنائياً مع المعدن ، فإن المعدن M يشكل أيوناً موجباً M^{n+} ويتحول H إلى أيون الهيدريد H^{-}.

وهكذا ففي CaH_2 فإن رقم أكسدة Ca هو 2+ (أي يساوي إلى رقم الفصيلة) ، ورقم أكسدة H هو 1-.

II- يمكن أن يملك الأوكسجين رقم أكسدة 1- في طائفة المركبات المدعوة بالبيروكسيدات – Peroxides والتي تقوم على أيون O_2^{2-}. على سبيل المثال في الماء الأوكسجيني H_2O_2 (Hydrogen Peroxide) يميز H برقم أكسدة 1+ ، ومن ثمّ فإن رقم أكسدة O هو 1-.

6- يجب أن يكون المجموع الجبري لأرقام الأكسدة في أي مركب صفراً. أما في الأيون متعددة الذرات فيجب أن يكون المجموع الجبري مساوياً لشحنته.

تطبيق-1- حدد رقم الأكسدة للعنصر المشار إليه بخط في كلٍ من المركبات أو الأيونات التالية :

1- الليتيوم في أكسيد الليتيوم $\underline{Li}_2O$ ، 2- الفسفور في حمض الفسفور $H_3\underline{P}O_4$

3- المنغنيز في أيون البرمنغنات $\underline{Mn}O_4^-$ ، 4- الكربون في التولوئين $\underline{C}_7H_8$

5- الكروم في أيون ثاني الكرومات $\underline{Cr}_2O_7^{2-}$.

الحـــل :

1- إن أكسيد الليتيوم Li_2O مركب معتدل. ورقم أكسدة Li فيه هو 1+ ، كما هو متوقع من موقعه في الجدول الدوري (1A). وهذا يعني أن O يملك رقم أكسدته العادي 2- :

$$Li_2O = (2Li^+)(O^{2-})$$

والشحنة الإجمالية = رقم أكسدة Li + رقم أكسدة O = صفر

$$(-2) \quad + \quad 2(+1) \quad = 0$$

2- يملك H_3PO_4 أيضاً شحنة إجمالية صفر . وإذا كان لكل ذرة من ذرات O رقم أكسدة 2- ، ورقم أكسدة H هو 1+ ؛ فإن رقم أكسدة P هو 5+ :

$$H_3PO_4 = (3H^+)(P^{5+})(4O^{2-})$$

والشحنة الإجمالية هي مجموع أرقام الأكسدة لذرات H + رقم أكسدة P + مجموع أرقام الأكسدة لذرات O ، أي :

$$3(+1) + (+5) + 4(-2) = 0$$

3- تملك أيون البرمنغنات MnO_4^- شحنة إجمالية 1- . ولأنها ليست بفوق أكسيد فيمتاز الأوكسجين برقم أكسدة 2- ؛ وهذا يعني أن ذرة Mn تملك رقم أكسدة 7+ :

$$MnO_4^- = [(Mn^{7+})(4O^{2-})]$$

تكون الشحنة الإجمالية = رقم أكسدة Mn + مجموع أرقام الأكسدة لكل ذرات O الأربعة :

$$4(-2) \quad + \quad (+7) \quad = \quad -1$$

4- يملك التولوين الصيغة C_7H_8 ، وباعتبار أن رقم أكسدة H هو 1+ ، فإن كل ذرة كربون يجب أن تأخذ رقم أكسدة يساوي (8/7-).

$$C_7H_8 = (7C^{8/7-})(8H^{+})$$

تكون الشحنة الإجمالية=مجموع أرقام أكسدة ذرات C+مجموع أرقام أكسدة ذرات H

$$8(+1) \quad + \quad 7(-8/7) \quad = \quad 0$$

5- تستخدم المركبات الحاوية على أيون ثاني الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ بشكل واسع في المخبر بكثرة. ولأن الشحنة الإجمالية على أيون ثاني الكرومات هي 2- ، ويخصص لذرة O رقم أكسدة 2- ؛ فإن كل ذرة Cr يجب أن تأخذ رقم أكسدة 6+ .

وتكون الشحنة الإجمالية = مجموع أرقام أكسدة 2Cr + مجموع أرقام أكسدة 7O

$$7(-2) \quad + \quad 2(+6) \quad = \quad -2$$

تمرين-1حدد رقم الأكسدة للذرة المنوه عنها في كل من الجزيئات (الأيونات) التالية:

1- الحديد في أكسيد الحديد $\underline{Fe}_2O_3$

2- الكبريت في حمض الكبريت $H_2\underline{S}O_4$

3- الكربون في أيون الكربونات $\underline{C}O_3^{2-}$

4- الكربون في البنزن $\underline{C}_6H_6$

4- تمييز تفاعلات الأكسدة والإرجاع

4. Recognizing Redox-Reactions

بعد الإطلاع على ما تقدم وملاحظة الجدول (1) التالي يمكننا الإخبار عن التفاعلات التي يمكن أن تصنف كتفاعلات أكسدة وإرجاع وأي منها تكون من نمط آخر. ولكن في حالات كثيرة يكون جلياً أن التفاعل المصادف أمامنا هو تفاعل أكسدة وإرجاع ؛ لأنه يدخل فيه عامل أكسدة (مؤكسد) أو عامل إرجاع (مرجع) معروف جيداً.

الجدول-1- بعض العوامل المؤكسدة والعوامل المرجعة الشائعة

عامل مؤكسد	ناتج تفاعل	عامل مرجع	ناتج تفاعل
الأوكسجين O_2	شاردة الأكسيد O^{2-}	الهيدروجين H_2	شاردة الهيدروجين H^+ أو H المتحد بالماء H_2O
الهالوجينات : F_2,Cl_2,Br_2,I_2	شاردة الهالوجين : F^-, Cl^-, Br^-, I^-	المعادن مثل : Na,K,Fe,Al	شوارد المعدن مثل : $Na^+,K^+,Fe^{2+}/^{3+},Al^+$
حمض الآزوت HNO_3	أكاسيد الآزوت مثل : NO , NO_2	الكربون المستخدم لإرجاع أكاسيد M	CO , CO_2
شاردة MnO_4^- البرمنغنات	شاردة المنغنيز الثنائي في محلول حمضي		
شاردة $Cr_2O_7^{2-}$ ثاني كرومات	شاردة الكروم الثلاثي في محلول حمضي		

مثلما الأوكسجين ، فإن الهالوجينات (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) هي دوماً عوامل مؤكسدة في تفاعلاتها مع المعادن ومعظم اللامعادن.

فعلى سبيل المثال ، يوضح تفاعل معدن الصوديوم مع الكلور الآتي :

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2[Na^+,Cl^-]$$

فالكلور يتحول إلى Cl^- ، حيث يحصل جزئ Cl_2 على إلكترونين ، وبالتالي

فإن الكلور يُرجع ؛ ويعتبر بذلك عامل مؤكسد ،لأن رقم أكسدته ينخفض من 0 إلى $1-$. وبشكل عام عندما تتحد الهالوجينات مع المعادن فإنها تتحول دوماً إلى الأيون X^- : (F^-,Cl^-,Br^-,I^-). وترجع الهالوجينات دوماً كالهيدروجين ، وتعتبر عوامل مؤكسدة في تفاعلاتها مع المعادن.

ويلاحظ أن الصوديوم Na يبدأ كعنصر في التفاعل ، ولكنه بعد اتحاده بالكلور يتحول إلى أيون الصوديوم Na^+ ؛ حيث يزداد رقم أكسدته من 0 إلى +1 ؛

أي أن ذرة الصوديوم Na تتأكسد وبالتالي يُعتبر الصوديوم عامل مرجع ؛ وهذا ما ينطبق بالفعل عموماً على المعادن ، التي تعدّ عوامل مرجعة.

يُستخدم الكلور على نحوٍ واسعٍ كعامل مؤكسد في معالجة مياه الشرب ومياه المجاري. وعلى سبيل المثال يستخدم الكلور لإزالة كبريت الهيدروجين H_2S من مياه الشرب ، وذلك بأكسدة أيون الكبريت S^{2-} إلى الكبريت العنصري S غير المنحل وفق التفاعل التالي :

$$8Cl_{2(g)} + 8H_2S_{(aq)} \rightarrow S_{8(s)} + 16HCl_{(aq)}$$

يمتاز غاز H_2S برائحة البيض الفاسد ، ويأتي من تفكك (تخرب) المادة العضوية أو الترسبات الفلزية الجوفية.

الجدول -2- طرق التعرّف على تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

من ناحية	أكسدة	إرجاع
رقم الأكسدة	تزايد في رقم أكسدة الذرة	تناقص رقم أكسدة الذرة
الإلكترونات	فقدان الذرة للإلكترونات	اكتساب الذرة للإلكترونات
الأوكسجين	اكتساب للأوكسجين	فقدان للأوكسجين

يتيح لنا التعرف على العوامل المؤكسدة والمرجعة المميزة بالتنبؤ فيما إذا كان التفاعل المعني يصنف تفاعل أكسدة وإرجاع ؛ كما يسمح لنا ، في بعض الحالات ، التنبؤ بماهية المنتجات التي يمكن أن تحصل.

5- إرشادات من أجل تفاعلات الأكسدة والإرجاع

5. Guidelines for Redox-Reactios

1- إذا اتحد عنصر أو مركب مع الأوكسجين فإن العنصر أو المركب يتأكسد ويرجع الأوكسجين. وفي هذه العملية يتحول O_2 إلى الأيون O^{2-} (أيون أكاسيد المعادن) وذلك بإضافة الكترونات ، أو أنه يتحد بغيره ليكوّن جزيئاً كما في CO_2 أو H_2O (كما يحدث في تفاعل احتراق الهيدروكربونات) ويكون فيها رقم أكسدته (O) 2- .

2- إذا اتحد عنصر أو مركب مع الهالوجين فإن العنصر أو المركب يتأكسد. وفي هذه العملية يتحول الهالوجين X_2 إلى أيون الهالوجين X^- وذلك بإضافة الإلكترونات أو بالاتحاد مع غيره في جزئ مثل HCl ، حيث يكون رقم أكسدة Cl^- هو 1- ، ويرجع الهالوجين بالنتيجة ويكون عامل مؤكسد. ويعدّ الفلور والكلور عاملان مؤكسدان قويّان (وبخاصة يكون الفلور مؤكسداً قوياً جداً).

3- إذا اتحد المعدن مع عنصر آخر أو مركب فإن المعدن يتأكسد. وفي هذه العملية يفقد المعدن الإلكترونات ليشكل أيون موجب M^{n+} (كما في أكاسيد أو هالوجينات المعادن) : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

وبذلك فإن المعدن (الذي يُعدّ مانحاً للإلكترونات) يتأكسد ويسلك كعامل مرجع.

وتعتبر معظم المعادن عوامل مرجعة جيدة وبخاصة المعادن من الفصائل1A و 2A و 3A مثل (Na و Mg و Al).

4- صنفت العوامل المؤكسدة والمرجعة الشائعة الأخرى في الجدول-1. وعندما يأخذ أحد هذه العوامل جزءً من التفاعل فإنه يكون من المؤكد أنه يمثل تفاعل أكسدة وإرجاع كما نرى في تفاعل حمض الآزوت (من أفضل العوامل المؤكسدة) مع النحاس :

$$Cu_{(s)} + 2NO_{3(aq)}^{-} + 4H_3O_{(aq)}^{+} \rightarrow Cu_{(aq)}^{2+} + 2NO_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)}$$

ففي هذا التفاعل يؤكسد الحمض معدن النحاس ليعطي نترات النحاس. ومن جهة أخرى فإن أيون النترات يُرجَع إلى غاز NO_2 ذي اللون البني.

في التفاعل السابق يكون معدن النحاس عاملاً مرجِعاً بشكل واضح ، حيث تتخلى ذرة النحاس عن إلكترونين لتتحول إلى الأيون Cu^{2+}. ويُرجَع الآزوت من 5+ (في أيون NO_3^-) إلى 4+ (في NO_2) ؛ ومن ثمّ فإن أيون النترات NO_3^- في محلول حمض الآزوت يكون عاملاً مؤكسِداً.

إن معظم العوامل المرجعة الأكثر شيوعاً في المخبر هي معادن. فالمعادن القلوية والقلوية الترابية هي عوامل مرجعة قوية إلى حد بعيد في معظم تفاعلاتها. فعلى سبيل المثال يكون البوتاسيوم قادراً على إرجاع الماء إلى غاز H_2 بالإضافة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في المحلول :

$$2K_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2KOH_{(aq)} + H_{2(g)}$$

ويُعدّ معدن الألمينيوم عاملاً مرجعاً جيداً أيضاً ، فهو قادر على إرجاع أكسيد الحديد (الثلاثي) إلى معدن الحديد (الحر) :

$$Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} \rightarrow 2Fe_{(s)} + Al_2O_{3(\ell)}$$

وتنتشر كمية كبيرة من الحرارة ، حيث ينتج الحديد في أكسيد الألمينيوم المنصهر $Al_2O_{3(\ell)}$ (المدعو بالكريوليت).

إن المئات من المركبات الكيميائية عوامل مؤكسدة أو مرجعة جيدة ، وعندما تمزج بعضها ببعض فإنها تقود إلى تفاعلات محددة. ولكن يجب أن نكون حذرين ، إلى أنه ليس بفكرة جيدة مزج عامل مؤكسد قوي بعامل مرجع قوي لأنه قد يحدث تفاعل عنيف أو يمكن أن يحدث تفاعل منفجر !

وهذا هو السبب في أن المواد الكيميائية لا تخزّن طويلاً على الرفوف بالترتيب الأبجدي. لأن مثل هذا الترتيب قد لا يكون آمناً ، لأنه يمكن أن يتواجد عامل أكسدة قوي يليه عامل إرجاع قوي.

لدى تفحص معادلات تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، يلاحظ أن جميعها يكون موزوناً. فذات عدد الذرات من كل عنصر يظهر على كلا جانبي المعادلة الكيميائية ، كما تكون الشحنة الإجمالية ذاتها على كلا الجانبين.

إن موازنة أمثال هذه المعادلات (معادلات الأكسدة والإرجاع) ، عندما يجري التفاعل بشكل خاص في محلول حمضي أو أساسي يتطلب تقريباً خاصاً.

لموازنة معادلة الأكسدة والإرجاع تتبع الخطوات التالية :

I- تكتب المعادلة الوصفية للتفاعل المعني.

II- تحدد العوامل المؤكسدة والعوامل المرجعة.

II- تختار الأمثال العددية لكل من المؤكسِد والمرجِع بالإلكترونات المتبادلة.

IV- توجد الأمثال العددية للمواد الأخرى استناداً إلى الأمثال الرئيسية.

تطبيق-2- حدد من أجل كل تفاعل الذرة التي تخضع لتغير في رقم الأكسدة ، ثم حدد هوية العامل المؤكسد والعامل المرجع :

-1 $5\underline{Fe}_{(aq)}^{2+} + \underline{Mn}O_{4(aq)}^{-} + 8H_{(aq)}^{+} \rightarrow 5Fe_{(aq)}^{3+} + Mn_{(aq)}^{2+} + 4H_2O_{(l)}$

-2 $\underline{H}_{2(g)} + \underline{Cu}O_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + H_2O_{(g)}$

الحـــل :

1- في تفاعل أيون الحديد الثنائي Fe^{2+} مع أيون البرمنغنات MnO_4^- يوصف أيون البرمنغنات بأنها عامل مؤكسد. ويعود ذلك لأن رقم أكسدة المنغنيز Mn في MnO_4^- هو7+ ويتناقص إلى 2+ فيMn^{2+}. ولأن ذرة Mn قد أرجعت فإن الأيون MnO_4^- هي العامل المؤكسد. وأخيراً فإن رقم أكسدة الحديد يزداد من 2+ إلى 3+. أي أن الأيونFe^{2+} تتأكسد إلىFe^{3+}. وهذا يعني أن الأيون Fe^{2+} هي العامل المرجع.

2- في تفاعل غاز الهيدروجين مع أكسيد النحاس (الثنائي) فإن غاز H_2 هو عامل مرجع مألوف ، ويستخدم على نحوٍ واسع في المخبر والصناعة. والسبب في أن رقم أكسدته يتغير من 0 (H_2) إلى 1+ (H_2O). وأكسيد النحاس هو المادة التي ترجع هنا ، لأن رقم أكسدة النحاس يتغير من 2+ (في CuO) إلى 0 (في معدن النحاس).

تطبيق-3-

بإضافة معدن الألمينيوم Al إلى محلول مائي لكبريتات النحاس الزرقاء $CuSO_4$ يترسب النحاس الحر ويتشكل كبريتات الألمينيوم $Al_2(SO_4)_3$. والمطلوب :

اكتب المعادلة الموزونة بطريقة الأكسدة والإرجاع التي تصف التفاعل السابق.

الحـــل :

نكتب أولاً المعادلة الإبتدائية التي تصف التفاعل :

$$CuSO_{4(aq)} + Al_{(s)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3(aq)} + Cu$$

في هذا التفاعل يكون الألمينيوم هو المرجع لأنه كل ذرة Al تتخلى عن3e وتتحول إلى أيونAl^{3+} : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

وفي المقابل يكون النحاس هو المؤكسد ، لأن كل أيون نحاس Cu^{2+} يأخذ 2e ويتحول إلى ذرة نحاس معتدلة Cu : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

في تفاعلات الأكسدة والإرجاع يجب أن يكون عدد الإلكترونات المتبادلة متساوياً ، أي يجب أن يكون عدد الإلكترونات التي يعطيها الألمينيوم مساوياً لعدد الإلكترونات التي يأخذها النحاس.

وإذا ضربنا معادلة نصف التفاعل المتعلق بالألمينيوم بـــ (2) وكذلك ضربنا معادلة نصف التفاعل المتعلق بالنحاس بـــ (3) ثم جمعنا الناتجين فإننا نجد :

$$3CuSO_{4(aq)} + 2Al_{(s)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 3Cu_{(s)}$$

تطبيق-4- يحترق كبريت الحديدي FeS بالأوكسجين معطياً أكسيد الحديد Fe_2O_3 وغاز الكبريتي SO_2. والمطلوب : اكتب المعادلة الموزونة بطريقة الأكسدة والإرجاع والتي تصف التفاعل الجاري:

الحـــــل :

نكتب أولاً المعادلة الابتدائية التي تصف التفاعل :

$$FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

هنا الأوكسجين هو المؤكسد ، فكل جزئ O_2 يأخذ 4e ويتحول إلى $2O^{2-}$:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

ويكون FeS هو المرجع ، الذي يتالف من شقين مرجعين :

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

$$S^{2-} \rightarrow S^{4+} + 6e^-$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + S^{4+} + 7e^-$$

وهكذا نلاحظ أن جزئ كبريت الهيدروجين المرجع يعطي 7e وأن جزئ الأوكسجين المؤكسد يأخذ 4e والقاسم المشترك لهما هو (4x7) ويتحقق ذلك بمبادلة أعداد الإلكترونات المتبادلة لكل من المؤكسد والمرجع :

$$4FeS_{(s)} + 7O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + 4SO_{2(g)}$$

تمرين-2- يحدث التفاعل التالي في جهاز التنفس لاختبار وجود الكحول (للسائقين)

$$3C_2H_5OH_{(aq)} + 2Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + 16H_{(aq)}^{+} \rightarrow 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$$

حدد العامل المؤكسِد والعامل المرجِع ، والمادة المؤكسَدة والمادة المرجعَة.

تمرين-3- حدد أياً من التفاعلات التالية هي تفاعلات أكسدة وإرجاع ؛ علل سبب اختيارك ، ثم حدد المؤكسِد والمرجِع

1- $Cu_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CuCl_{2(s)}$

2- $S_2O_{3(aq)}^{2-} + I_{2(aq)} \rightarrow S_4O_{6(aq)2-} + 2I_{(aq)}^-$

3- $NaOH_{(aq)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

4- $Na_2C_2O_4 + 2Ge(SO4)_2 \rightarrow Ge_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2$

5- $Na_2CO_{3(aq)} + 2HClO_{4(aq)} \rightarrow 2NaClO_{4(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$

6- $2KMnO_4 + 5NaAsO_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2Mn(NO_3)_2 + 5NaAsO_3 + 2KOH + H_2O$

تمرين-4- أيّ التحوّلات التالية أكسدة وأيّها إرجاع ؟ علل ذلك :

1- $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$

2- $2Cl^- \rightarrow Cl_2$

3- $2IO_4^- \rightarrow I_2$

4- $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$

5- $FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

6- $NH_3 \rightarrow NO$

7- $Cl^- \rightarrow ClO_4^-$

8- $AsO_2^- \rightarrow AsO_3^-$

6- معايرات الأكسدة والإرجاع — 6. Titrations of Redox

تتمتع تفاعلات الأكسدة والإرجاع بأهمية خاصة بسبب تطبيقاتها المهمة في كل من المخبر والصناعة. فهي تستخدم لتعيين تركيز بعض المواد (المجهولة) في محاليلها باستخدام المعايرة الحجمية.

وفيما يلي بعض أهم معايرات الأكسدة والإرجاع :

أولاً – معايرة أيون الحديد الثنائي (مجهول التركيز) بأيون البرمنغنات (معلوم التركيز 0.1N) في وسط حمضي ، حيث يتم تفاعل الأكسدة والإرجاع الآتي :

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

ففي هذا التفاعل يتأكسد الحديد متحولاً من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ، في حين يرجع المنغنيز من أيون Mn^{7+} إلى أيون Mn^{2+} ؛ أي أن الجملة MnO_4^- / Mn^{2+} تقوم بدور المؤكسد بالنسبة للجملة Fe^{2+} / Fe^{3+} التي تقوم بدور المرجع.

وهكذا يمكن اعتبار التفاعل السابق محصلة (مجموع) لنصفي التفاعل التاليين :

$$Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}$$

$$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

ويمكن كتابة المعادلة الجزيئية (الإجمالية) للتفاعل السابق على النحو التالي :

$$2MnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O \quad (1)$$

يتعلق الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة أو المرجِعة في معايرات الأكسدة والإرجاع بتغير رقم الأكسدة ، وهو وثيق الصلة بالتفاعل الذي تقوم به المادة.

وكما تبيّن المعادلة الأخيرة فإن الحديد الثنائي قد تحول إلى حديد ثلاثي ، أي أن ذرة الحديد خسرت إلكتروناً واحداً ، فيكون وزنه المكافئ مساوياً إلى وزنه الجزيئي مقسوماً على واحد (تغير رقم أكسدة الحديد).

أما المنغنيز السباعي فقد تحول إلى منغنيز ثنائي ، أي أن ذرة المنغنيز اكتسبت خمس إلكترونات ، فيكون وزنه المكافئ مساوياً إلى وزنه الجزيئي مقسوماً على خمس (تغير رقم أكسدة المنغنيز).

يتمّ إجراء عملية المعايرة المذكورة أعلاه بوضع حجم محدد من محلول أيون الحديد الثنائي مجهولة التركيز في حوجلة (أرلينة أو فيول). ويوضع محلول برمنغنات البوتاسيوم (ذو اللون البنفسجي) بتركيز معلوم (0.1N) في سحّاحة (ستّالة). ثمّ يُصبّ محلول البرمنغنات بالتدريج (قطرات) في الحوجلة الحاوية على محلول أيون الحديدي وتنتهي المعايرة بانقلاب اللون.

ويمكن حساب تركيز المركب الذي يحوي أيون الحديدي {كبريتات الحديدي مثلاً $FeSO_4$ أو ملح مور $\{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\}$ انطلاقاً من مفهوم أن مكافئاً من المؤكسد يتفاعل مع مكافئ من المرجع عند التعادل ؛ هذا يعني انه في نقطة التعادل يتساوى عدد مكافئات المؤكسد Ω' مع عدد مكافئات المرجع Ω ، أي أن : **عدد مكافئات المؤكسد (Ω') = عدد مكافئات المرجع (Ω)**

ولما كان عدد المكافئات يساوي إلى حجم المحلول المستخدم (أو المستهلك) مضروباً بتركيزه النظامي أي :

$$\Omega = N \cdot V \quad ; \quad \Omega' = N' \cdot V'$$

وبناءً عليه يمكن استنتاج العلاقة الأساسية في المعايرة التالية :

$$\mathbf{N \cdot V = N' \cdot V'}$$

يعود استخدام برمنغنات البوتاسيوم في معايرات الأكسدة والإرجاع إلى :

- عدم الحاجة إلى استعمال مشعر يحدد نقطة التعادل لوجود الون البنفسجي.
- لكونها مادة ذات سعة أكسدة واسعة.

ثانياً – معايرة أيون الحديد الثنائي (مجهول التركيز) بأيون ثاني الكرومات (معلوم التركيز 0.1N) في وسط حمضي حيث يتم تفاعل الأكسدة والإرجاع:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

هنا يتأكسد الحديد الثنائي Fe^{2+} إلى الحديد الثلاثي Fe^{3+} (حيث تخسر ذرة الحديد إلكتروناً واحداً) ، وبذلك يكون الحديد هو المادة المرجعة :

$$Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}$$

بينما يُرجَع الكروم السداسي Cr^{6+} إلى كروم ثلاثي Cr^{3+} (حيث تكسب كل ذرة كروم 3e) ، وبذلك يكون الكروم هو المادة المؤكسدة :

$$Cr^{6+} + 3e^- \rightarrow Cr^{3+}$$

ومن أجل ذرتين من الكروم :

$$2x1Cr^{6+} + 2x3e^- \rightarrow 2x1Cr^{3+}$$

أو :

$$Cr_2^{12+} + 6e^- \rightarrow Cr_2^{3+}$$

ويُكتب التفاعل الجزيئي بالشكل :

$$K_2Cr_2O_7+6FeSO_4+7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O \quad (2)$$

ثالثاً – معايرة برمنغنات البوتاسيوم (مجهول التركيز) بحمض الحماض (معلوم التركيز 0.1N) في وسط حمضي حيث يتم تفاعل الأكسدة والإرجاع:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

حيث يتحقق نصفا التفاعل :

الأول تتأكسد فيه أيون الحماضات (الأوكسالات) :

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightarrow 2CO_2$$

والثاني ترجع فيه أيون المنغنيز :

$$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

ويكون الوزن المكافئ لحمض الحماض هنا هو نصف وزنه الجزيئي (90/2) وبالمثل فإن الوزن المكافئ للبرمنغنات هو خمس وزنه الجزيئي (158/5).

وتكون معادلة التفاعل الجزيئي لحمض الحماض مع برمنغنات البوتاسيوم :

$$5C_2O_4H_2+2KMnO_4+3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O \quad (3)$$

رابعاً – معايرة الماء الأوكسجيني (مجهول التركيز) ببرمنغنات البوتاسيوم (معلوم التركيز 0.1N) في وسط حمضي ، حيث يتم تفاعل الأكسدة والإرجاع

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

حيث يتحقق نصفا التفاعل :

الأول تتأكسد فيه أيون البيروكسيد (فوق الأكسيد) :

$$O_2^{2-} - 2e^- \rightarrow O_2$$

والثاني ترجع فيه أيون البرمنغنات (فوق المنغنات) :

$$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

يقوم الماء الأوكسجيني في هذا التفاعل بدور المرجع ، ويساوي وزنه المكافئ نصف وزنه الجزيئي (34/2). بينما تقوم برمنغنات البوتاسيوم بدور المؤكسد ، ويساوي وزنها المكافئ خمس وزنها الجزيئي (158/5).

وتكون معادلة التفاعل الجزيئي لبرمنغنات البوتاسيوم مع الماء الأوكسجيني :

$$2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O \quad (4)$$

خامساً – معايرة ملح مور (مجهول التركيز) بثاني كرومات البوتاسيوم (معلوم التركيز 0.1N) في وسط حمضي ، حيث يتم تفاعل الأكسدة والإرجاع

$$K_2Cr_2O_7+Fe(NH_4)_2(SO_4)_2+7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3+6(NH_4)_2SO_4+$$
$$Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O \quad (5)$$

تتم عملية المعايرة باتباع الخطوات التالية :

أولاً يوضع محلول ثاني كرومات البوتاسيوم 0.1N في السحّاحة (السّتّالة) بعد غسلها جيداً بالماء ، ومرة أخرى بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم ذاته.

ثانياً يؤخذ بممص معايرة ، بعد غسله بالمحلول ، 5mℓ من محلول ملح مور مجهول التركيز وتوضع في أرلينة (حوجلة) نظيفة كما سبق ؛ ويضاف إليه 5mℓ (تقريباً) من حمض الكبريت 0.5N مع قطرتين أو ثلاث من محلول حمض فينيل الأنترانيل 1% [الذي يستعمل مشعراً للاستدلال على نقطة التعادل (نقطة انتهاء المعايرة) حيث يتلّون المزيج حينئذ باللون الأحمر الأرجواني].

تطبيق-5-

1- احسب التركيز النظامي والتركيز المولي لمحلول ملح مور ، إذا لزم 22 mℓ من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم 0.1N لمعايرة 5mℓ منه .

2- ما هما كميتا ملح مور وثاني كرومات البوتاسيوم المستهلكتان ؟

الحـــل :

1- تتمثل عملية المعايرة الحاصلة بالتفاعل (5). وعند نقطة التعادل (لحظة انتهاء المعايرة) يكون عدد مكافئات المؤكسد (Ω' ثاني كرومات البوتاسيوم) يساوي إلى عدد مكافئات المرجع (Ω ملح مور) ، أي : $\Omega' = \Omega$

من معطيات المسألة نجد أن :

Ω' ثاني كرومات البوتاسيوم $= N' . V' = 0.1\ \ell^{-1} \times 22\times10^{-3}\ \ell = 2.2\times10^{-3}$

ولكن : $\Omega' = \Omega_{\text{ملح مور}}$

$\Omega = N.V = 2.2\times10^{-3} \rightarrow N = (\Omega/V) = (2.2\times10^{-3}/5\times10^{-3}) = 0.44$

ولما كان العلاقة بين النظامية N والمولية C هي : $N = x.C$ ؛

وبما أن عدد الإلكترونات المتبادلة في عملية أكسدة ملح مور $1e^-$ فإننا نستنتج أن :

$C = N = 0.44\ mo\ell/\ell$

2- تعطى العلاقة بين كمية المادة (الوزن W) وعدد المكافئات Ω والوزن المكافئ E بالشكل : $\Omega = W/E \rightarrow W = \Omega . E$

ويكون الوزن المكافئ لملح مور في هذا التفاعل وزنه الجزيئي مقسوماً على 1 (تغير رقم الأكسدة أو عدد الإلكترونات المتبادلة 1e) أي :

$E = M/x = 284\ g.mol^{-1} / 1mol^{-1} = 284\ g$

وبالتالي يكون : $W = 2.2\times10^{-3} \times 284\ g = 624.8\times10^{-3}\ g \approx 625\ mg$

وبنفس الأسلوب نجد وزن ثاني كرومات البوتاسيوم المستهلكة في $22\ m\ell$ منه.

حيث يكون وزنها المكافئ هو وزنها الجزيئي مقسوماً على تغير رقم أكسدتها (6) :

$E = 294\ g.mol^{-1} / 6\ mol^{-1} = 49\ g$



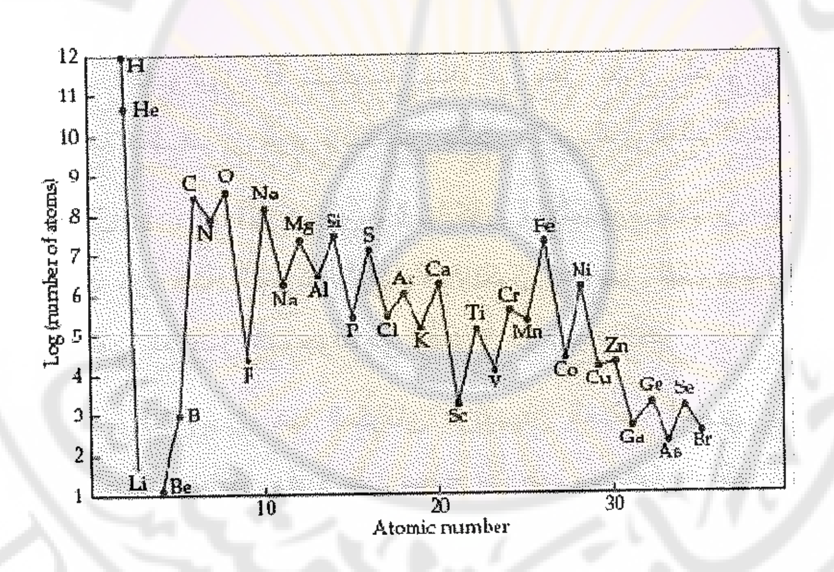
الفصل الثالث عشر : كيمياء عناصر الفصائل الرئيسة

Chapter-13 : The Chemistry of the Main Group Elements

1- تمهيد 1. Introduction

تتفاوت وفرة (نسبة وجود) العناصر الكيميائية المعروفة حتى الآن (والواردة في الجدول الدوري للعناصر الكيميائية) على نحوٍ كبير جداً. ولقد مُثل بيانياً وجود العناصر الكيميائية في المجموعة الشمسية في الشكل-1 كتابع للعدد الذري (Z).

الشكل-1- تابعية وفرة العناصر الكيميائية إلى العدد الذري في المجموعة الشمسية.



لقد اقتصر التحليل على الأرض لتحديد مكونات القشرة الأرضية والغلاف الجوي الأرضي بالإضافة إلى الغلاف الخارجي للكواكب ؛ والذي تتوضح نتائجه في الشكل-1 أعلاه والجدول-1 أدناه. ويعطي الجدول-1 التالي نسبة بعض العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية على عمق 15 km.

الجدول-1- وفرة العناصر في القشرة الأرضية.

العنصر	أكسجين	سيليكون	ألمينيوم	حـديـد	كالسيوم
وفرته	49.5%	25.7%	7.4%	4.7%	3.4%
العنصر	صوديوم	بوتاسيوم	مغنيزيوم	هيدروجين	تيتانيوم
وفرته	2.6%	2.4%	1.9%	0.9%	0.6%

يتبيّن لنا بوضوحٍ أن الهيدروجين والهليوم هما الأكثر وفرة ، فهما يشكلان حوالي 97% من كتلة الكون ؛ فمعظم نظامنا الشمسي يتكوّن من هذين العنصرين (H, He). بعد ذلك يمكن أن نلاحظ أن وفرة كلٍ من الليثيوم Li والبيريليوم Be والبور B منخفضة جداً، في حين يكون الكربون C بوفرة مرتفعة. ويلاحظ هنا أن الوفرة تنخفض بشكلٍ رئيس لدى تزايد العدد الذري.

يبيّن الجدول-1 ، أن الأوكسجين والسيليكون والألمينيوم يشكّلون معاً ما يزيد عن 80% من كتلة القشرة الأرضية. وتكون عناصر المجموعات الرئيسة الثمانية ضمن العناصر الموجودة في القشرة الأرضية الأكثر وفرة.

الأوكسجين والنتروجين هما المكوّنان الرئيسيان للغلاف الجوي. بينما يكون الماء هو المركب الأكثر وفرة على سطح الأرض وجوفها ، ويكون على شكل بخار في الجو.

تكون عناصر المجموعات-A (الرئيسة) على كامل الجدول الدوري أكثر وفرة من العناصر الانتقالية التي تبدأ بالسكانديوم Sc ، وباستثناء الوفرة المرتفعة لكلٍ من الحديد Fe والنيكل Ni ، فإن هذا التوجه يستمر نحو الأسفل. تكون معظم الصخور والفلزات مركبات لعناصر المجموعات الرئيسة.

وقد رأينا في الفصل الثاني كيمياء الحجر الجيري $CaCO_3$ الذي يتألف من الكالسيوم والكربون والأوكسجين ؛ كما أن الرمل والكوارتز يتكونان من السيليكون والأوكسجين. وكذلك فإن العديد من الفلزات الأخرى المعروفة مثل: $CaSO_4.H_2O$ و CaF_2 تتكون من عناصر المجموعات الرئيسة.

ولنشاهد دليلاً إضافياً على أهمية عناصر المجموعات الرئيسة إلى مواد القشرة الأرضية التي تأتي في قمّة الصناعات الكيميائية على صعيد العالم ، فجميعها من عناصر المجموعات الرئيسة أو مركباتها.

وبسبب الأهمية الاقتصادية البالغة لعناصر المجموعات الرئيسة ومركباتها ، وامتلاكها الخصائص الكيميائية المميزة فسنقوم في هذا الفصل بدراستها وتسليط الضوء عليها بشكلٍ مكثف وموجز.

2- الجدول الدوري كدليلٍ للعناصر الكيميائية

2. The Periodic Table a Guide to the Elements

رأينا سابقاً (الفصل الثالث) أنه ثمّة تشابه يمكن ملاحظته ما بين خواص العناصر في مجموعة معطاة. وهذا ما قاد مندلييف – Mendeleev في ابتكاره للجدول الدوري.

وكما هو موضّح في جدوله فقد وضع مندلييف العناصر في مجموعات على أساس الأمثال الإستكيومترية لمركباتها المعروفة مع الأوكسجين والهيدروجين.

ونرى دليلاً آخراً لتشابه العناصر في المجموعة وفقاً لحالات الأكسدة الأعلى للعناصر وبعض أكاسيدها المعروفة وهيدريداتها ، انظر الجدول-2.

وتكون معرفة التوجهات المعدنية الخاصة مفيدةً بصورة خاصة عندما نستعرض تلك العناصر.

الجدول-2- التشابه داخل المجموعات في الجدول الدوري.

المجموعة	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
الأكسيد الشائع	M_2O	MO	M_2O_3	AO_2	A_2O_5	AO_3	A_2O_7
الهيدريد الشائع	MH	MH_2	MH_3	AH_4	AH_3	AH_2	AH
حالة الأكسدة العليا	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
الأنيون الأكسجيني				CO_3^{2-} SiO_4^{4-}	NO_3^- PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-
تشير M للمعدن وتشير A إلى اللامعادن							

تشكّل مجموعة العناصر 1A ، أي مجموعة العناصر القلوية ، العناصر الأكثر معدنية في الجدول الدوري. وعلى نقيض ذلك ، تكون العناصر الواقعة في أقصى يمين الجدول الدوري غير معدنية ، وفيما بينها تكون أشباه المعادن.

ونرى أن الخاصيّة المعدنية تتزايد عموماً من أعلى المجموعة إلى أسفلها ، ويتوضّح هذا بصورة خاصة في الفصيلة 4A : فالكربون عند قمة المجموعة يكون غير معدن ، بينما يكون كلٌّ من السيليكون والجرمانيوم شبه معدن ؛ في حين أن القصدير والرصاص يكونان بوضوحٍ معدنين.

2-1- الكترونات التكافؤ 2.1- Valence Electrons

تمثّل الإلكترونات ns و np إلكترونات التكافؤ في عناصر المجموعات الرئيسة. ورأينا سابقاً (انظر الفصل الثاني) أن هذه الإلكترونات يمكن أن تُحدد من موضع العنصر في الجدول الدوري وبالعكس.

تملك عناصر المجموعة 8A المعروفة بمجموعة الغازات الخاملة– Rare Gases (أو النبيلة – Noble Gases) طبقات إلكترونية مكتملة.

فالهليوم He يملك توزعاً إلكترونياً : $1s^2$ ، وتملك بقية الغازات الخاملة التوزّع : ns^2 , np^6.

ومن المعلوم أن العناصر التي تمتلك مثل هذا التوزع الإلكتروني تكون عموماً غير فعّالة. وبالفعل فإن العناصر الثلاثة الأولى من هذه المجموعة تشكّل مركبات غير قابلة للعزل (غير ثابتة). في حين أن العناصر الثلاثة الأخرى تعرف الآن بامتلاكها كيمياء محددة ؛ ويُعتبر اكتشاف

مركبات الكزينون أحد أهم التطورات في الكيمياء الحديثة. ومن هنا نلاحظ أن العنصر ذي التوزع للإلكترون التكافؤ في الطبقات الفرعية s و p المملوءة يكون مستقراً جداً ؛ وتقود هذه الحقيقة للتنبؤ بسلوك كيميائي للعناصر الأخرى التي غالباً ما تتفاعل بطريقة ما لتحقق التوزع الإلكتروني للغاز الخامل.

2-2- المركبات الأيونية لعناصر المجموعات الرئيسة

2.2- Ionic Compounds of Main Group Elements

تشكّل عناصر المجموعتين 1A و 2A بلا استثناء أيونات مشحونة إيجاباً ، يكون توزعها الإلكتروني نفس التوزع للغاز الخامل السابق لها (في الدور). وهكذا فإن المركبات المصادفة على نحوٍ مألوفٍ لهذه العناصر ، على سبيل المثال : NaCl و $CaCO_3$ ، يمكن أن تعرف فوراً كمركبات أيونية.

ويمكن أن نتوقع أن جميع مركبات هذه العناصر تملك خواصاً أيونية. وهي تكوّن أجساماً بلورية ذات درجات انصهار وناقلية كهربائية مرتفعتين.

يمكن لعناصر المجموعتين 6A و 7A أن تصلا إلى بنية الغاز الخامل بضم (أو إضافة) إلكترونات. وهكذا ففي العديد من التفاعلات ، تشكل عناصر المجموعة 7A (الهالوجينات) أنيونات (أيونات سالبة) ذات شحنة 1^- مثل : (F^-, Cl^-, Br^-, I^-). بينما تشكّل عناصر المجموعة 6A أنيونات ذات شحنة 2^- مثل : (O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}).

ولكن وعلى نحوٍ مغايرٍ لمعادن الفصيلتين 1A و 2A فإن السبل الأخرى مفتوحة إلى عناصر لامعدنية. وتكون مركبات التكافؤ المشكّلة من تفاعلاتٍ بين لامعدنين أو أكثر معروفة جيداً.

وهكذا يتمّ وصف كيمياء المجموعات الرئيسة في جزأين :

الأول- يخصّ تشكل المركبات الشاردية (الأيونية) في تفاعلاتٍ مع المعادن.
الثاني-يخص المركبات التكافؤية الناتجة عن التفاعلات مع اللامعادن الأخرى.

إن كيمياء عناصر الفصيلة 3A توازي سلوك العناصر في المجموعتين 1A و 2A. فمعظم مركبات عناصر الفصيلة 3A تحوي أيونات ذات الشحنة 3^+ ؛ فعلى سبيل المثال يحوي الكثير مركبات الألمينيوم على الأيون Al^{3+}.

وتشاهد بعض كيمياء التكافؤ (التشارك) أيضاً في المجموعة 3A وبخاصة مع البور B ؛ ويسيطر على كيمياء النتروجين N مركبات تشاركية. لاحظ مثلاً كلاً من النشادر NH_3 وأيون الأمونيوم NH_4^+ والأكاسيد المختلفة للآزوت $(N_2O,NO,NO_2,N_2O_4,N_2O_5)$ وحمض الآزوت HNO_3 وأيون النترات NO_3^- حيث يدخل جميعها في رابطة مشتركة بين الآزوت والعنصر الثاني.

وفي كيمياء المجموعة 5A تصادف أيضاً الأيونات ، فمثلاً إن أيون النتريد N^{3-} تملك البنية الإلكترونية للآرغون Ar. ولكن يلاحظ أن الطاقة اللازمة لتشكيل الكاتيونات (أيونات موجبة) ، المشحونةٍ عالياً والأنيونات تكون كبيرة ؛ الأمر الذي يعني أن تشكلها يكون على الأغلب غير مفضلٍ.

وبذلك يمكننا أن نتوقع نتائج التفاعلات الكيميائية بين عناصر المجموعتين 1A و 2A والمجموعة 3A وعناصر المجموعة 6A أو 7A الجدول-3.

جدول-3- بعض تفاعلات معادن المجموعتين 1A و 2A مع الهالوجينات والأوكسجين.

المعدن	K(s),Gr.1A	Ba(s),Gr.2A	Al(s),Gr.3A	Na(s),Gr.1A	Mg(s),Gr.2A
اللامعدن	Br_2(ℓ),Gr.7A	Cl_2(g),Gr.7A	F_2(g),Gr.7A	S_8(s),Gr.6A	O_2(g),Gr.6A
الناتج	KBr(s),Ionic	$BaCl_2$(s),Ionic	AlF_3(s),Ionic	Na_2S(s),Ionic	MgO(s),Ionic

وعموماً ، من أجل تشكيل المركبات الأيونية ، نستطيع أن نتوقع أن المعدن يُوكسد واللامعدن يُرجع. إن بنية أمثال هذه المركبات تكون بلورية محددة تحوي على أيونات موجبة وسالبة (كاتيونات وأنيونات).

تطبيق-1- أعط الصيغة والاسم للمنتج في كلٍ من التفاعلات التالية (مع كتابة المعادلة الموزونة الموافقة) :

1. $Ca_{(s)} + S_{8(s)}$; 2. $Rb_{(s)} + I_{2(s}$ ؛ 3. كلور+ ليثيوم ؛ 4. ألمينيوم+ أكسجين

الحـــــل :

تتحوّل عناصر المجموعة 1A إلى أيونٍ ذي شحنة 1+ وتتحول عناصر المجموعة 2A إلى أيون ذا شحنة 2+ ، وتتحول عناصر المجموعة 3A إلى أيونات ذوات شحنة 3+. وفي تفاعلات عناصر هذه المجموعات مع المعادن والهالوجينات ينضاف إلكترون فردي لإعطاء الأنيونات ذات الشحنة 1-. في حين يتوقع أن ينضاف إلكترونان إلى عناصر المجموعة 6A لتشكيل أيونات ذات شحنة 2- (وأحياناً لا تتفاعل بهذه الطريقة البسيطة). وتقوم هذه التوقعات على افتراض أن الأيونات تتشكل بتوزعات إلكترونية لأقرب غازٍ خامل.

اسم المنتج	المعادلة الكيميائية الموزونة	
كبريت الكالسيوم	$8Ca_{(s)} + S_{8(s)} \rightarrow 8CaS_{(s)}$	1.
يود الروبيديوم	$Rb(s) + I_2(s) \rightarrow 2RbI_{(s)}$	2.
كلور الليثيوم	$Li_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2LiC_{(s)}$	3.
أكسيد الألمينيوم	$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)}$	4.

تمرين-1- اكتب معادلة كيميائية موزونة من تشكل كلٍ من المركبات التالية من عناصرها : 1- NaBr ؛2- CaSe ؛3- $AlCl_3$ ؛4- K_2O

2-3- المركبات التكافؤية (المشتركة) والتوزع الإلكتروني

2.3- Covalent Compounds and Electron Configurations

رأينا للتوّ العديد من التفاعلات بين لامعادن مختلفة مثل التي بين الكربون وزيادة من الأوكسجين لتشكيل CO_2. وتكون نواتج هذه التفاعلات مركبات جزيئية تتشارك فيها الذرات بالأزواج الإلكترونية.

ويتعيّن توزع الإكترونات التكافؤ لعنصرٍ بالأمثال الاستكيومترية – stoichiometry لمركباته ، مثلما هو الحال إلى شحنة الأيون. إن المشاركة بجميع إلكترونات التكافؤ من أجل تشكيل المركبات هو السلوك المتكرر والمعقول في كيمياء عناصر المجموعات الرئيسة.

وبذلك فإننا لا نتفاجىء باكتشاف مركبات هالوجينية تعكس أمثالاً أستكيومترية حقيقية بامتلاك لبّ العنصر لأعلى درجة أكسدة. فعلى سبيل المثال ، يشكّل الفلور مركبات أيونية مع عناصر المجموعات من 1A حتى 3A. في حين تكوّن المركبات التشاركية (التكافؤية) روابط عالية القطبية مع المجموعات من 4A حتى 7A. وفي كل حالة يمتلك العنصر المركزي عدد أكسدة أعظمي.

المجموعة	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
المركب	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6	IF_7

تطبيق-2-

ما هي الصيغة المتنبأ بها من أجل كلٍ مما يلي ؟

1- ناتج التفاعل بين الجرمانيوم Ge وزيادة من الأوكسجين.

2- ناتج تفاعل الأرسين As والفلور.

3- مركب معتدل مؤلف من الفسفور P والكلور.

4- الأيون السالب لحمض السيلنيك (أيون السيلينات : SeO_4^{2-}).

الحـــل :

1- يقع الجرمانيوم Ge في المجموعة 4A ، وبذلك فإننا نتوقع أن هذا العنصر سوف يشكل أكسيداً صيغته GeO_2 ؛ حيث يأخذ فيه الجرمانيوم درجة الأكسدة +4.

2- يتفاعل الأرسين الموجود في المجموعة 5A بعنف شديد مع الفلور ليشكل المركب AsF_5 ، حيث يأخذ فيه الأرسين درجة الأكسدة +5.

3- خماسي كلور الفوسفور PCl_5 هو الناتج المتشكل عندما يتفاعل الفوسفور مع زيادة من الكلور.

4- يقع السيلينيوم Se تحت الكبريت S في الجدول الدوري وتكون كيمياؤه مشابهة له ؛ وهكذا فإن السيلينيوم يتأكسد بوجود فائض من الأوكسجين إلى SeO.

ويعدّ هذا الأكسيد SeO_3 بلا ماء حمض السيلّين H_2SeO_4 (مثل SO_3 بلا ماء حمض الكبريت). ويملك الأيون السالب لهذا الحمض الصيغة SeO_4^{2-}. وهكذا فإن كيمياء السيلينيوم تكون مشابهة لكيمياء الكبريت ؛ فهو يتفاعل مع الأوكسجين ويملك الأكسيد الناتج خواصاً حمضية والصيغة لجذر الحمض H_2SeO_4 (SeO_4^{2-}).

علينا أن نتوقع الكثير من التشابه بين العناصر في نفس المجموعة الدورية. ويسمح لنا مثل هذا التشابه بالاستقراء من المركبات البسيطة التي يتمّ التعرّف عليها بسهولة إلى مركبات مشابهة لعناصر أقل معرفة. فالماء H_2O هو أبسط مركبات الهيدروجين في المجموعة 6A ؛ ونتوقع أن نجد مركبات هيدروجينية بأمثالٍ استكيومترية مشابهة مع عناصر أخرى في هذه المجموعة. وبالفعل فإن مركبات مثل : H_2S ، H_2Se ، H_2Te معروفة جيداً.

تطبيق-3- توقّع الصيغ من أجل :

ً1- مركب للهيدروجين والفوسفور.

ً2- أيون تحت البروميت.

ً3- الجرمان (أبسط مركب هيدروجيني للجرمانيوم).

الحـــل :

ً1- يملك الفوسجين PH_3 الأستكيومترية المشابهة للأمونيا .

ً2- تكون أيون الهيبوبروميت OBr^- مشابهة لأيون الهيبوكلوريت OCl^- ،
وتشتق بـ بروتون من حمض هيبوكلوريد (HOBr).

ً3- إن GeH_4 مركب مشابه لــ CH_4 و SiH_4.

تطبيق -4- ميّز الصيغة غير الصحيحة في كل مجموعة مما يلي مع التعليل :

1- $CsSO_4$, KCl, $NaNO_3$, LiO. 2- MgO , CaI_2 , Ba_2SO_4 , $CaCO_3$.

3- PF_3 , PF_4^+ , PF_2 , PF_6^-. 4- CO , CO_2 , CO_3.

الحـــل :

ً1- الصيغة $CsSO_4$ تملك فيها أيون الكبريتات SO_4^{2-} الشحنة 2- ، ومن ثمّ فإن هذه الصيغة تتطلب أيون Cs^{2+}. والسزيوم Cs الواقع في المجموعة 1A يأخذ الشحنة 1+ فقط. إضافة لذلك ، إذا جمعنا إلكترونات التكافؤ لجميع الذرات فسوف نجد أنها تكون عدداً فردياً.

ً2- الصيغة Ba_2SO_4 تحوي فيها أيون الباريوم Ba^+ على الشحنة 1+. وشحنة هذه الأيون لا تساوي رقم المجموعة (الثانية) التي تضم العنصر Ba.

ً3- الصيغة CO_3 تقود إلى أن رقم أكسدة ذرة الكربون هو +6 (لأن رقم أكسدة الأكسجين -2) ؛ ولكن الكربون يقع في المجموعة 4A ، ومن ثمّ فإن رقم أكسدته القصوى هو +4.

ً4- الصيغة PF_2 تعني وجود عدد فردي من الإلكترونات (أي أن هناك إلكترونات غير متشاركة) فهي لا تتوافق مع أيّ من تكافؤات الفوسفور : $\pm 3, 4, 5$.

2.4- Ideas and Tips 4-2- أفكار ومعلومات (إضافية) مفيدة

مركبات غير موجودة ؟ Nonexistent Compounds?

يبدو أن مجموع المركبات الكيميائية المعروفة غير منتهٍ. ولكن يجب أن نعلم أنه ليس جميع مجاميع العناصر (انضمام العناصر بعضها إلى بعضٍ كيفما اتفق) مقبول صيغةً أو مركباً. ومن الممكن المساعدة في إمكانية التعرّف أو التمييز عندما تكون صيغة ما غير صحيحة.

بعض الإرشادات المفيدة حول أي المركبات التي لا توجد ككيان ثابتٍ مستقلٍ :

- لا تشكّل الغازات الثلاثة الأخف أي مركب ، بإستثناء الزينون يملك كيمياء.
- لا تشكّل عناصر المجموعة 1A ايونات +2 أو +3 أبداً.
- يحوي القليل جداً من المركبات المشتركة أعداداً فردية من الإلكترونات. يحدث الشيء نفسه على الأيون متعددة الذرات حيث نصادف ثلاثة استثناءات هي : ClO_2, NO_2, NO. وإذا تعددت الإلكترونات في صيغة وكان العدد فردياً ، فإن الصيغة يمكن أن تكون خاطئة.
- تساوي حالة الأكسدة العظمى لعنصر في مركب إلى رقم المجموعة.

3- الهيدروجين 3. Hydrogen

الهيدروجين هو العنصر التاسع من الوفرة في القشرة الأرضية ، فهو يؤلّف حوالي 0.9% من كتلتها. فهو يوجد بشكلٍ رئيسٍ في كلٍ من الماء والنفط. وكانت أولى استخدامات الهيدروجين كوقود.

وفي منتصف القرن التاسع عشر وجد أن التسخين اللطيف للفحم ، وبغياب الهواء ، يعطي غازاً يمكن أن يستخدم للطبخ والإضاءة ؛ ويدعى بغاز الفحم.

ويحتوي غاز الفحم على حوالي 20% من الهيدروجين والباقي كربوهيدرات خفيفة (من حيث الكتلة بانخفاض رقم الكربون فيها).

ولكون غاز الفحم مفيد ، فقد فقد بذلت طرق حديثة من أجل إنتاجه. وقد وجد أن حقن الماء في فحم الكوك المتوهج ينتج مزيجاً من H_2 و CO. ويُعرف هذا المزيج بغاز الماء أو الغاز المركّب – Syngas ، ويُعبّر عن التفاعل السابق بالمعادلة التالية :

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{(g)}$$

يحترق غاز الماء بشكلٍ نظيف ، ويمكن أن يتم التعامل معه مباشرةً. ولكن كمية الحرارة الناتجة تكون فقط بحدود نصف الكمية التي تنتج عن اتحاد غاز الماء ، ويكون لهبه غير مرئي تقريباً. علاوة على ذلك ، فإن أول أكسيد الكربون يكون ساماً بشدة وليس له رائحة.

ورغم خطورته ، فقد استخدم غاز الماء كغاز الموقد لبعض الوقت حتى حوالي 1950 ، ولكن فقط بعد إضافة مادة أخرى لجعل اللهب متلألئاً والمركب كريه الرائحة بغية كشف تسرباته إن حدثت. ورغم عدم استخدامه لمدةٍ طويلة كغاز احتراق ، فهناك اهتمام متجدد في غاز السيان HCN ، لأن الأبحاث الكيميائية الأخيرة أظهرت أنه يمكن استخدامه في صناعة الهيدروكربونات.

3-1- اصطناع (تحضير) الهيدروجين

3.1- Synthesis of Hydrogen Gas

يتم إنتاج حوالي 300 بليون ليتراً من الهيدروجين (الشرطين النظاميين) كل عام على صعيد العالم. ويفترض استخدامها كلها في الحال في عمليات أخرى. وتُنتج الكمية المهولة من الهيدروجين من خلال التحطيم الوساطي للهيدروكربونات عبر بخار الماء. ويُستخدم الميتان في هذه العملية كمادة أولية حيث يتفاعل مع الماء عند درجة حرارة عالية معطياً الهيدروجين وأول أكسيد الكربون وفق :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(v)} \rightarrow 3H_{2(g)} + CO_{(g)} \quad ; \quad \Delta H^o_{rxn} = +206\ kJ$$

ويكون التفاعل سريعاً في المجال $(1000 - 900)^oC$ حيث يجري تقريباً بشكلٍ كامل. ويمكن الحصول على المزيد من الهيدروجين في المرحلة الثانية التي يتفاعل فيها غاز CO المتشكل مع الماء الزائد.

ويجري التفاعل المقلوب لغاز الماء عند درجة الحرارة $(500 - 400)^oC$ ويكون ناشراً للحرارة بوضوحٍ ، كما يتبيّن من معادلة التفاعل الآتية :

$$H_2O_{(v)} + CO_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad ; \quad \Delta H^o = -41\ kJ$$

ينزاح غاز CO المتشكل بتفاعله مع أكسيد الكالسيوم CaO (مشكلاً كربونات الكربون $CaCO_3$) ، تاركاً الهيدروجين النقي لحدٍ ما.

وتعدّ طريقة التحليل الكهربائي – Electrolysis للماءأنظف الطرق لإنتاج الهيدروجين

ويوضّح الشكل-2- طريقة التحليل الكهربائي.

الشكل-2- التحليل الكهربائي لمحلول مائي ممدد لـــ H_2SO_4 ليعطي H_2 (الأنبوب الأيسر) و O_2 (الأنبوب الأيمن).



حيث تعطي طريقة التحليل الكهربائي منتجاً جانبياً مفيداً هو الأوكسجين عالي النقاوة. لكن الطاقة الكهربائية المستهلكة تكون مرتفعة التكاليف (فهي غالية إلى حدٍّ ما) وبالتالي لا تستخدم هذه الطريقة عموماً. ونظراً لأن الهيدروجين سلعة مفيدة لحدٍّ بعيد فهناك اهتمام جدير بالاعتبار في إيجاد طريقة لتفكيك الماء إلى مكوّنيه (الهيدروجين والأوكسجين) باستخدام الطاقة الحرارية.

وهكذا فإنه عند درجة حرارة تفوق 1000^oC يتواجد كلٌّ من $H_2O(v)$ و $H_2(g)$ و $O_2(g)$ بشكلٍ متوازن. لكن الحصول على هذه الدرجة من الحرارة مكلفٌ إلى حدٍّ بعيد ؛ وبسبب ذلك فقد اقترحت طرائق كثيرة للحصول على المراد (الهيدروجين ومرافقه الأوكسجين) لدى درجة حرارة أخفض ، وذلك باستخدام تفاعلات متسلسلة.

وأحد هذه الأمثلة على ذلك هو التفاعل التالي :

المرحلة-I- عند الدرجة 750^oC $\quad CaBr_2 + H_2O \rightarrow 2HBr + CaO$

المرحلة-II- عند الدرجة 100^oC $\quad 2HBr + Hg \rightarrow HgBr_2 + H_2$

المرحلة-III- عند الدرجة 25^oC $\quad HgBr_2 + CaO \rightarrow HgO + CaBr_2$

المرحلة-IV- عند الدرجة 500^oC $\quad HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2$

التفاعل الإجمالي (الصافي) $H_2O_{(\ell)} \rightarrow H_{2(g)} + ½O_{2(g)}$

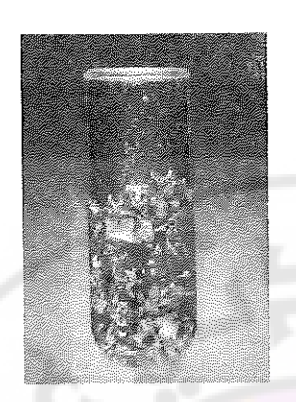
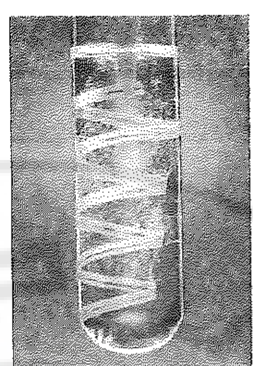
ورغم أن الماء هو في الحقيقة رخيص (شبه مجاني تقريباً) ، فإن العمليات الحرارية لإنتاج الهيدروجين لا تزال غير اقتصادية مقارنة بتلك المستخدمة في حال الغاز الطبيعي أو الفحم كمادة أولية. ويمكن أن يستخدم في المخبر عدد من التفاعلات لتشكّل الهيدروجين انظر الجدول-3.

الجدول-3- طرائق تحضير الهيدروجين في المختبر.

	Reactants - المواد المتفاعلة	الهيدروجين الناتج	منتجات أخرى
I	Metal + Acid → $Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow$	Hydrogen $H_{2(g)}$	Salt $MgCl_{2(aq)}$
II	Metal + Water → $2Na_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightarrow$ $2Fe_{(s)} + 3\ H_2O_{(\ell)} \rightarrow$	Hydrogen $H_{2(g)}$ $3H_{2(g)}$	Hydroxide/Oxide $2NaOH_{(aq)}$ $Fe_2O_{3(s)}$
III	Metal + Hydroxide → $2Al_{(s)} + 2KOH_{(aq)} \rightarrow$	Hydrogen $3H_{2(g)}$	Complex + Water $2KAl(OH)_{4(aq)} + H_2O$
IV	Metal Hydride+Water→ $CaH_{2(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightarrow$	Hydrogen $2H_{2(g)}$	Hydroxide $Ca(OH)_{2(s)}$

وأحد أبسط تلك التفاعلات هو تفاعل حمض مع معدن ، انظر الشكل-3 ، الذي يوضّح مثالين على تفاعل حمض كلور الماء مع كلٍ من الألمينيوم والمغنيزيوم.

الشكل-3- تفاعل معدن مع حمض كلور الماء الممدد وانطلاق غاز الهيدروجين : (الأنبوب الأيمن خراطة الألمينيوم ، والأنبوب الأيسر شريط مغنيزيوم).

وفي عام 1783 استخدم تشارلز Charles تفاعل حمض الكبريت مع الحديد لإنتاج الهيدروجين من أجل ملء بالون بغاز أخف من الهواء.

إن تفاعل الألمينيوم مع هيدروكسيد الصوديوم ، انظر الشكل-4 ؛ يؤكد أيضاً على أن الهيدروجين هو أحد المنتجات لتفاعل المعدن مع الأسس القلوية.

الشكل-4- تفاعل الألمينيوم مع NaOH المائي لإنتاج H_2 و $NaAl(OH)_4$.

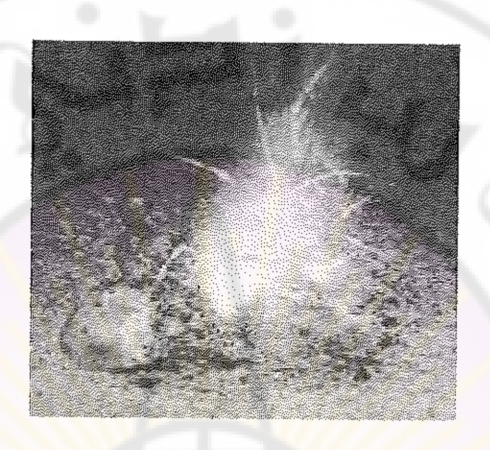


ولقد استخدمت هذه الطريقة خلال الحرب العالمية الثانية للحصول على الهيدروجين لنفخ البالونات الصغيرة لرصد الطقس ، ولرفع هوائيات البث الراديوي. وساعد على ذلك توفر معدن الألمينيوم من وسائط الطائرات التالفة.

وأخيراً ربما يكون التفاعل IV في الجدول-3 هو الأسلوب الأكثر كفاءة لتحضير الهيدروجين في المختبر انظر الشكل-5.

فهيدريد الكالسيوم CaH_2 هو مصدر الأيون H^-. وهذا الأيون هو مستقبل قوي للبروتونات التي تتفاعل بعنف مع الماء الذي يمنح البروتونات ، لإعطاء H_2.

الشكل-5- يوضح الخواص الأساسية لأيون الهيدريد H^-.



وهذا التفاعل مفيدٌ أيضاً من أجل إزالة آثار الماء من المركبات السائلة التي لا تملك تفاعل مع المجموعة الهيدروكسيلية.

3-2- خواص الهيدروجين 3.2- Properties of Hydrogen

الهيدروجين تحت الشرطين النظاميين غاز عديم اللون. وتعكس درجة غليانه المنخفضة (20.7 K) خاصيّتة اللاقطبية وكتلته الجزيئية المنخفضة أيضاً. وبالطبع فهو الغاز الأقل كثافة.

يتحد الهيدروجين من الناحية الكيميائية ، من حيث المبدأ ، مع جميع العناصر الأخرى ما عدا الغازات الخاملة. ويُعرف للهيدروجين ثلاثة أنواع من المركبات الثنائية الحاوية على الهيدروجين.

3-2-1- الهيدريدات المعدنية الأيونية 3.2.1- Ionic Metal Hydrides

تتشكل الهيدريدات المعدنية الأيونية لدى تفاعل أيون الهيدريد H^- مع معادن المجموعتين 1A و 2A :

$$2Na_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2NaH_{(s)}$$

$$Ca_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow CaH_{2(s)}$$

تحوي هذه المركبات الأيونية على أيون الهيدريد H^- التي يكون فيها الهيدروجين بحالة الأكسدة -1.

3-2-2- الهيدريدات التكافؤية (المشتركة) 3.2.2- Covalent Hydrides

تتشكل الهيدريدات المشتركة من عناصر كهرسلبية كالعناصر اللامعدنية مثل : الكربون والنتروجين والأوكسجين والفلور. حيث يكون هنا رقم أكسدة الهيدروجين هو 1^+.

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

$$F_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2HF_{(g)}$$

3-2-3- الهيدريدات الخلالية 3.2.3- Interstitial Hydrides

يُمتص الهيدروجين من قبل الكثير من المعادن مشكّلاً الهيدريدات الخلالية (أو الإسفنجية). و فيها تقبع ذرات الأوكسجين في الفراغات بين ذرات المعدن في الشبكة البلّورية. وعلى سبيل المثال ، عند استعمال قطعة من معدن البالاديوم Pd كمسرى من أجل تحليل الماء كهربائياً ؛ يمكن للمعدن أن يمتص أو يتشرّب الهيدروجين آلاف المرات من حجمه عند الشرطين النظاميين.

وتكون معظم الهيدريدات الخلالية لا استكيومترية ، بحيث أن نسبة المعدن

والهيدروجين لا تتساوى. وعندما تُسخن الهيدريدات الخلالية فإن الهيدروجين يختفي منها. وهكذا يمكن أن تستخدم هذه المواد لتخزين الهيدروجين ، كما يخزّن الإسفنج الماء ، وهي إحدى الطرق لتخزين الهيدروجين لاستخدامه في وسائط النقل التي تعتمد على الهيدروجين كوقودٍ نظيفٍ وصديقٍ للبيئة.

3-3- بعض استخدامات الهيدروجين 3.3- Some Uses of Hydrogen

إن الاستخدام الأكبر لغاز الهيدروجين هو في إنتاج النشادر (الأمونيا NH_3) بطريقة هابر– Haber :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

ويُستخدم أيضاً قدر كبير من الهيدروجين لصناعة الميثانول (CH_3OH) :

$$2H_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_3OH_{(\ell)} \quad ; \quad \Delta H_{rxn}^{o} = -\ 128.2$$

أُنتج خمسة ملايين طن من الميثانول عديم اللون عام 1993 في أمريكا. ويُستخدم الميثانول كمادة تضاف إلى الغازولين (بنزين السيارات) لاحتوائه على الأوكسجين الذي يتسبب باحتراق أفضل للوقود وبشكلٍ أكثر نظافة.

تكمن وظيفة الميثانول السائل عديم اللون المضاف في حلّ آثار الماء التي غالباً ما تلوّث الغازولين. إضافة لذلك ، فإن الميثانول كثيراً ما يُضاف إلى الغازولين في الطقس البارد في فصل الشتاء لتجنب تجمّد الوقود.

4- الصوديوم والبوتاسيوم 4. Sodium & Potassium

الصوديوم والبوتاسيوم هما العنصران السادس والسابع ، على التوالي ، وفرة في القشرة الأرضية ؛ وتبلغ نسبة كلٍ منهما من كتلة القشرة الأرضية Na – 26% و K – 24%.

وكلاهما معدن ، كما هو حال العناصر الأخرى للمجموعة 1A . وهما شديدا الفعالية مع الأوكسجين والماء والعوامل المؤكسدة الأخرى.

ومن أجل جميع مركبات المجموعة 1A ، فإن أيون المعدن يملك الشحنة 1+. وقبل متابعة الكلام عن مركبات المجموعة 1A دعنا نلقي نظرة على الشكل-6 الذي يوضّح النقاط العامة لانحلال المركبات الأيونية بشكلٍ عام.

إن معظم مركبات الصوديوم والبوتاسيوم ، كما يُشير مخطط الانحلالية ، قابلة للانحلال في الماء. وهكذا فإنه ليس مفاجئاً أن نلاحظ بأن أملاح الصوديوم والبوتاسيوم تتواجد إما بشكل محاليل كما في المحيطات أو على هيئة ترسبات داخل الأرض ناجمة عن تراجع مياه البحار القديمة.

كما توجد أملاح الصوديوم والبوتاسيوم على نحوٍ أقل بكثير جداً في بعض الفلزات كنترات تشيلي $NaNO_3$ والبوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$. وتكون وفرة كلٍ من الصوديوم والبوتاسيوم متعادلة في القشرة الأرضية تقريباً ؛ ولكن ماء البحر يحتوي حوالي 2.8% من NaCl ، وفقط حوالي 0.8% من KCl.

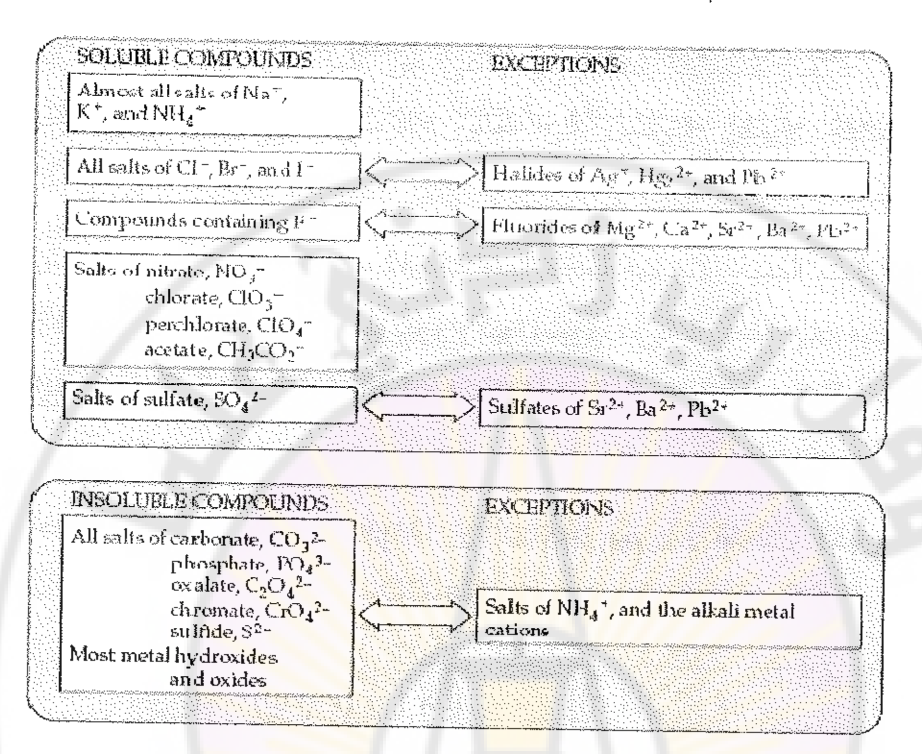
<u>والسؤال الذي يطرح نفسه هنا هو :</u>

لماذا هذا الاختلاف الكبير في نسبة هذين الملحين رغم أن مركبات عنصري الصوديوم والبوتاسيوم تملك انحلاليات متشابهة (متقاربة) ؟

فإذا احتوى المركب (الأيوني) على أحد الأيونات في العمود على يسار قمة المخطط ، فيتوقع أن يكون المركب (على الأقل) منحل في الماء نوعاً ما. وهناك بعض الإستثناءات مشار إليها على يمين العمود.

تتكوّن عادة المركبات الأيونية ضعيفة الانحلال من أنيونات مدرجة في أسفل المخطط مع استثناءات لأيون الأمونيوم NH_4^+ وكاتيونات المعادن القلوية.

الشكل -6- نقاط علام للتنبؤ بانحلالية المركبات الأيونية.



يكمن الجواب في حقيقة الأمر أن البوتاسيوم يكون عاملاً مهماً في نمو النبات. فالكثير من البوتاسيوم يستهلك في المياه الجوفيه من قبل النباتات.

وتحوي معظم النباتات من أربع إلى ست مرات أكثر بوتاسيوم منه صوديوم. كما أننا ندرك أن البوتاسيوم هو أحد ثلاثة مكوّنات في معظم الأسمدة.

إن بعض ملح الطعام NaCl يكون ضرورياً في الغذاء المعتاد البشر والحيوان لأن الكثير من الوظائف البيولوجية تضبط بتراكيز أيونات Na^+ و Cl^- ؛ فأيون الصوديوم ضرورية للحفاظ على التوازن الكهربائي ولتنظيم الضغط الأسموزي. وكثيراً ما يضع المزارعون ألواحاً كبيرة من الملح في الحقول لتلعقها الماشية أثناء رعيها.

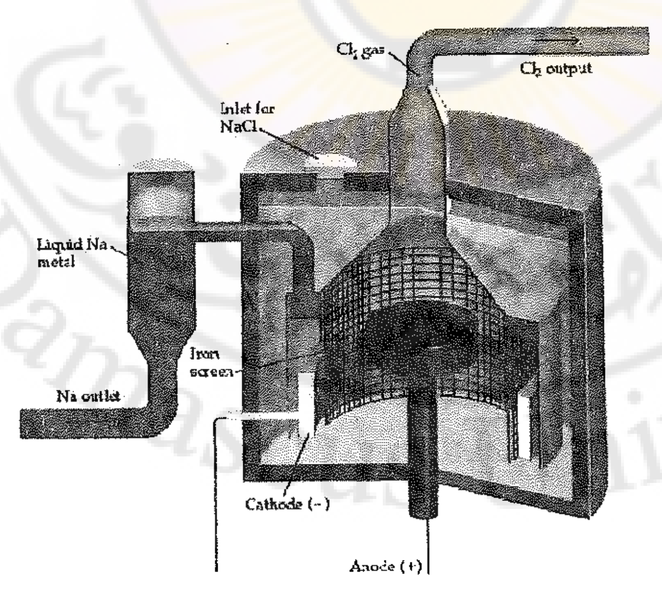
والحقيقة بأن الملح مازال مهماً لزمن طويل واضحة وجلية. فقد كان جنود الرومان يتقاضون أجورهم بالملح. وعلينا أن نتذكر اليوم ، بأن النقود التي ندفعها لقاء القيام بعملٍ ما ، تساوي الملح في وقت مضى. ويمكن القول بأن الملح سلعة نقدية قيّمة ، ويُستدَل عليها في يومنا بعادة حفظ اللحم بتقديده عن طريق تمليحه وتجفيفه.

4-1- تحضير- وخواص الصوديوم والبوتاسيوم

4.1- Preparation & Properties of Sodium and Potassium

حُضّر هذان المعدنان بشكلٍ نقي لأول مرة عام 1807 من قبل الإنكليزي (1778-1829) Humphry Davy بطريقة التحليل الكهربائي لمصهور كربونات الصوديوم Na_2CO_3 وكربونات البوتاسيوم K_2CO_3. ولا يزال الصوديوم ينتج بطريقة التحليل الكهربائي باستخدام مصهور كلور الصوديوم NaCl. ويوضّح الشكل-7 التالي خلية ديفي لتحضير الصوديوم.

الشكل-7- خلية ديفي – Davy لإنتاج معدن الصوديوم بطريقة التحليل الكهربائي.



يُفصل كاتود الحديد الدائري عن آنود الغرافيت عبر حاجز حديدي. ولأن الخلية تعمل عند الدرجة $600^{o}C$ ، فإن الصوديوم ينتج عند الكاتود في الحالة المنصهرة. يملك المعدن السائل كثافة منخفضة ولذلك فإنه يطفو على قمة الحال السائلة. ويُنفخ الكلور المنتج عند الآنود خارج الخلية ثمّ يُجمّع.

إن الكثير من أنواع المركبات الكيميائية المعروفة كعوامل مرجعة غير كافية أبداً لتحويل الأيون Na^{+} إلى المعدن Na. وهكذا فإن طريقة التحليل الكهربائي هي طريقة التحضير الوحيدة فقط التي تكون في متناول اليد.

ويمكن للبوتاسيوم أن يصنّع أيضاً بطريقة التحليل الكهربائي ، ولكن المشكلة هنا تكمن في طريقة التصنيع ؛ فمصهور البوتاسيوم يكون قابلاً للانحلال في الملح المصهور مما يجعل الفصل صعباً. والطريقة المفضلة لتحضير البوتاسيوم تقوم على تفاعل بخار الصوديوم مع كلور البوتاسيوم المصهور :

$$Na_{(v)} + KCl_{(\ell)} \rightarrow K_{(v)} + NaCl_{(\ell)}$$

ويُعدّ هذا التفاعل مثال جيد لفهم التوازنات الكيمائية ، حيث يكون ثابت توازنه أقل من 1 ؛ ويدلّ هذا على أن المتفاعلات تكون مفضلة ، ولكن البوتاسيوم يُزال باستمرار مما يؤدي إلى انزياح التوازن نحو اليمين.

الصوديوم والبوتاسيوم كلاهما معدن فضي اللون وطري ، ويمكن قطعهما بسهولة بالسكين. كثافتاهما أقل قليلاً من الماء ، ودرجة الانصهار لكليهما منخفضة نوعاً ما ؛ فتبلغ من أجل الصوديوم $93.5^{o}C$ ومن البوتاسيوم $65.7^{o}C$. تنخفض درجات انصهار المعادن القلوية لدى الانخفاض باتجاه أسفل المجموعة.

فالسيزيوم ينصهر في الدرجة $28.5^{o}C$ ، وهكذا فإن كلاً من السيزيوم Cs والغاليوم Ga الذي درجة انصهاره $29.8^{o}C$ والزئبق Hg هي المعادن التي

تكون في الحالة السائلة في حوالي حرارة الغرفة. ومثلما بقية المعادن القلوية فإن كلا هذين المعدنين الصوديوم والبوتاسيوم شديدا الفعالية. فعند تعرضهما للهواء يغطى سطح المعدن بسرعة بطبقة الأكسيد ؛ ولذلك يجب حفظ المعدنين بطريقة تجنبهما الاتصال بالهواء ، وبذلك فإنه يتم وضعهما في الكيروسين أو زيت النفط.

تكون معادن المجموعة 1A شديدة الفعالية ، كما أسلفنا سابقاً ، ويولّد تفاعلها مع الماء محلول مائي من هيدروكسيد المعدن والهيدروجين :

$$2Na_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} + H_{2(g)}$$

ويعطي تفاعلهما مع أي هالوجين هاليد المعدن :

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NaCl_{(s)}$$

$$2K_{(s)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2KBr_{(s)}$$

وينتج كيميائياً بعض المفاجآت. فأكاسيد معادن المجموعة 1A ، M_2O ، معروفة ولكنها لا تكون منتجات أساسية للتفاعلات بين عناصر المجموعة 1A والأوكسجين. فالمنتج الأولي لتفاعل الصوديوم والأوكسجين هو Peroxide (فوق أكسيد) الصوديوم Na_2O_2 وليس أكسيد الصوديوم Na_2O ؛ بينما المنتج الأولي من تفاعل البوتاسيوم مع الأوكسجين هو سوبر أكسيد- Superoxide البوتاسيوم K_2O (الأكسيد الأعلى) :

$$2Na_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Na_2O_{2(s)}$$

$$K_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow KO_{2(s)}$$

كلا الأكسيدين Na_2O_2 و K_2O أنيوني مع كاتيونات المجموعة 1A المتزاوجة سواء مع أنيون البيروكسيد (O_2^{2-}) أو مع أنيون السوبر أكسيد (O_2^-). وهذان الأكسيدان ليسا مجرد فضول مخبري ! فهما يستخدمان في أجهزة توليد

الأوكسجين في الأماكن التي يحتبس فيها الناس مثل الغواصات والطائرات والمركبات الفضائية.

ومن المعلوم أنه عندما يتنفّس الشخص ، فإنه من أجل كلّ ليتر واحد من الأوكسجين المستنشق يتمّ زفر $0.082\ \ell$ من غاز CO_2. ولذلك فإن احتياج نظام توليد الأوكسجين يتوجّب عليه إنتاج حجمٍ من O_2 أكبر من حجم CO_2 المطروح ، ويصادف هذا الاحتياج في البيروكسيدات والسوبر أكسيدات :

$$4KO_{2(s)} + 2CO_{2(g)} \rightarrow 2K_2CO_{3(s)} + 3O_{2(g)}$$

4-2- مركبات الصوديوم والأهمية الاقتصادية

4.2- Sodium Compounds of Commercial Importance

إن التحليل الكهربائي لكلور الصوديوم المائي هو الأساس للصناعة القلوية الكلورية – Chloralkali. وتكون المنتجات التجارية الرئيسة من هذه العمليات هي الكلور وهيدروكسيد الصوديوم :

$$2NaCl_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2NaOH_{(aq)} + Cl_{2(g)} + H_{2(g)}$$

لقد أُنتج بهذه الطريقة في أمريكا عام 1993 حوالي 12 مليون طناً من NaOH. إن كربونات الصوديوم مركب مهم آخر من الناحية التجارية.

ففي عام 1993 أيضاً في أمريكا تم إنتاج حوالي تسعة ملايين طناً من Na_2CO_3 ، مما جعلها تأتي في المرتبة الثانية عشرة للصناعات الكيميائية. يملك هذا المركب Na_2CO_3 اسماً شائعاً هو رماد الصودا أو صودا الغسيل.

ولقد استحصل عليه منذ عصور ما قبل التاريخ (ولا يزال) ، من الترسبات الحاصلة طبيعياً للصودا $Na_2CO_3.10H_2O$.

لقد اكتشف في أمريكا مؤخراً مصادر طبيعية جديدة من فلز Trona ذي التركيب : $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$ ؛ حيث يُقدّر الاحتياط من بـ $6x10^{10}$ طن.

ويستعمل حوالي 40% من رماد الصودا في صناعة الزجاج وحده ، كما تستعمل كميات كبيرة منه في صناعة عجينة الورق ؛ بالإضافة لاستخدامه في معالجة المياه والمعادن.

ونظراً للآثار الضارة للكلور ، فقد برزت الرغبة في تصنيع هيدروكسيد الصوديوم من دون المنتج المرافق له (Cl_2) ، كما في حال الملح المتحلل كهربائياً. وهذا يقود إلى إحياء العملية القديمة المعروفة بكلس الصودا ، التي تنتج NaOH من الكلس الحي الرخيص CaO والصودا Na_2CO_3 :

$$Na_2CO_{3(aq)} + CaO_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2NaOH_{(aq)} + CaCO_{3(s)}$$

يُرشّح المنتج الجانبي $CaCO_3$ ، ويُعاد تدويره بتسخينه (عملية تكليس) لينفكك من جديد إلى CaO وينطلق غاز CO_2 وفق التفاعل :

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

وتنتج بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ بكميات صغيرة باسم صودا الخبز Baking Soda (الذي يحمل اسم Baking Powder). لا تستخدم بيكربونات الصوديوم فقط في الخبز، ولكنه يضاف أيضاً بكميات صغيرة إلى ملح الطعام.

ويعود ذلك لأن ملح الطعام NaCl غالباً ما يكون مشوباً بكميات من صغيرة من كلور المغنيزيوم $MgCl_2$.

وبما أن ملح المغنيزيوم $MgCl_2$ ماص لرطوبة الجو ، فإنه يلتقط الماء من الهواء ، وبذلك فإنه يبلل الملح NaCl في الأيام الرطبة (خاصة في الشتاء).

وبإضافة $NaHCO_3$ يتحوّل $MgCl_2$ إلى $MgCO_3$ الملح غير الماص للرطوبة :

$$MgCl_{2(s)} + 2NaHCO_{3(s)} \rightarrow MgCO_{3(s)} + 2NaCl_{(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$$

5- الكالسيوم والمغنيزيوم 5. Calcium & Magnesium

تدعى عناصر المجموعة 2A بالقلوية الترابية. والأرض هي جزء من اسم مجموعة لا يزال من أيام العصور الوسطى. فبالنسبة لكيميائيي العصور الوسطى كانت أي مادة صلبة لا تنصهر ولا تتغير بالنار إلى مادة أخرى تدعى الأرض (التراب).

عرفت مركبات مختلفة لعناصر المجموعتين 1A و 2A ، في تلك الأزمنة مثل NaOH و CaO ، ولقد كانت قلوية وفقاً للاختبارات التجريبية للكيميائيين القدماء. وهي ذات طعم قابض (مرّ) وتبدي تعديلاً للحموض. ولكن مركبات المجموعة 1A تنصهر في النار أو تتحد بالحاويات الفخارية المسخّنة فيها.

تكون نقاط انصهار معظم مركبات المجموعة 2A مرتفعة جداً بسبب قوى التجاذب القوية بين الكاتيون M^{2+} والأنيونات الموجودة. على سبيل المثال ، ينصهر CaO عند الدرجة $2572^{o}C$ ، وهي درجة حرارة أعلى بكثير من الدرجات المعتادة.

كانت مركبات الكالسيوم ومنها اللايم – Lime (CaO) معروفة ومستخدمة في العصور القديمة. ولكن معدن الكالسيوم كان قد حُضّر لأول مرة عام 1808 من قبل Davy الذي كان قد حضر أيضاً كلاً من المغنيزيوم والسترونسيوم والباريوم في ذات العام. وكما في حال الكالسيوم والمغنيزيوم ، فقد انجزت تحضيرات ديفي لتلك العناصر بطريقة التحليل الكهربائي للملح المنصهر.

تقود الوفرة العظيمة للكالسيوم والمغنيزيوم على الأرض إلى تواجدهما في النباتات والحيوانات. ويشكل هذان العنصران مركبات كثيرة مهمة تجارياً.

وبشكلٍ مشابه لعناصر المجموعة 1A ، فإن عناصر المجموعة 2A تكون شديدة الفعالية ومن ثمّ فهي توجد في الطبيعة متحدة بعناصر أخرى. ولكن على نحوٍ مغايرٍ لمعادن المجموعة 1A ، فإن الكثير من مركبات عناصر المجموعة 2A ذات انحلالية منخفضة في الماء ؛ وهذا يشرح تواجدها في فلزات مختلفة. فالجير الكلسي $CaCO_3$ والجبس $CaSO_4.2H_2O$ والفلورسبار CaF_2 أمثلة لفلزات معروفة تحتوي على الكالسيوم. أما التالك $MgCO_3$ وحجر الصابون $3MgO.4SiO_2.H_2O$ والأسبستوس $3MgO.4SiO_2.2H_2O$ فهي فلزات تحوي المغنيزيوم ؛ في حين أن الدوميت هو مركب لكلا العنصرين $MgCO_3.CaCO_3$.

الحجر الجيري – Limestone ($CaCO_3$) هو صخر رسوبي يوجد على نحوٍ واسع على سطح الأرض. وهو عبارة عن ترسبات لبقايا مستحاثية للأحياء البحرية ، وتكون الأكثر شيوعاً لأشكال الكالسيت. والمرمر (الرخام) هو شكل آخر للكالسيت النقي إلى حدٍ بعيد يتشكّل بتبلور $CaCO_3$ تحت ضغط عالٍ.

توجد ترسبات رخام المرمر في إيطاليا وأمريكا. والشكل الآخر للكالسيت هو آيس لاندسبار الذي يكوّن بلورات واضحة وكبيرة.

ويوضح الشكل-8 أدناه مجموعة لوحات لمصادر مختلفة لكربونات الكالسيوم.

الشكل-8- الصف الأعلى من اليمين إلى اليسار :

1- العناقيد الأبرية لفلز الأراغونيت المتشكلة في بعض الكهوف.

2- الصدفيات البحرية لا تنحل في ماء البحر لأن قشرتها مؤلفة من كربونات الكالسيوم.

3- المرجان المتكوّن بأغلبيته من كربونات الكالسيوم.



والصف الأسفل من اليمين إلى اليسار :

1- الصواعد والنوازل Stalagmites-Stalacttites المتشكلة في الكهوف.

2- نماذج مختلفة من كربونات الكالسيوم.

3- تشكّل الصخور الجدارية الحمراء من الحجر الجيري.

5-1- خواص الكالسيوم والمغنيزيوم

5.1- Properties of Calcium and Magnesium

الكالسيوم والمغنيزيوم معدنان بلون فضي ، ويملكان درجتي انصهار مرتفعة نوعاً ما. وتقدم الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة 2A بعض المفاجآت. فجميعها يتأكسد في مجال واسع من العوامل المؤكسدة لتشكّل مركبات أيونية تحوي الأيون M^{2+}. فمثلاً ، تتحد هذه العناصر مع الهالوجينات لتشكّل MX_2 وتتحد مع الأوكسجين أو الكبريت لتشكل MO أو MS. ويتفاعل جميع عناصر المجموعة 2A (عدا البيريليوم) مع الماء ليشكّل الهيدروجين وهيدروكسيد المعدن $M(OH)_2$. وهي تعطي مع الحموض الهيدروجين والملح.

5-2- تعدين المغنيزيوم 5.2- Metallurgy of Magnesium

تنتج مئات الآلاف من أطنان المغنيزيوم سنوياً ، لأن الكثافة المنخفضة له ($1.74\ g/cm^3$) تجعل منه مفيداً في صناعة السبائك خفيفة الوزن. فعلى سبيل المثال ، يحوي معظم الألمينيوم المستعمل اليوم حوالي 5% مغنيزيوم لتحسين خواصه الميكانيكية ولجعله أكثر مقاومة للصدأ. وتستخدم سبائك أخرى تحتوي على مغنيزيوم أكثر من الألمينيوم ، عندما نتطلب نسبة عالية من قوة إلى وزن ، وعندما تكون مقاومة الصدأ مهمة ، كما في أجزاء الطائرات والسيارات والأدوات خفيفة الوزن.

وبالرغم من وجود فلزات كثيرة تحتوي على المغنيزيوم فإن معظم المغنيزيوم يستحصل علية من ماء البحر الذي يوجد فيه المغنيزيوم بتركيز حوالي 0.05 mol/ℓ. وللحصول على عنصر المغنيزيوم Mg يُرسّب المغنيزيوم أولاً من ماء البحر على هيئة هيدروكسيد $Mg(OH)_2$ غير قابلٍ للانحلال نسبياً ، حيث : [$K_{sp}\ Mg(OH)_2 = 1.5\times10^{-11}$].

تحضّر المادة الأساسية (CaO) المستخدمة في هذا التفاعل من صدفيّات البحر ($CaCO_3$). ويعطي تسخين $CaCO_3$ غاز CO_2 والكلس الحي CaO. وبإضافة الماء إلى CaO ينتج هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$. وعندما يضاف $Ca(OH)_2$ إلى ماء البحر يترسب هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$:

$$Mg^{2+}_{(aq)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)} + Ca^{2+}_{(aq)}$$

يُعزل هيدروكسيد المغنيزيوم بالترشيح ، ثم يُعدّل بحمض كلور الماء :

$$Mg(OH)_{2(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow MgCl_{2(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$$

وبعد تبخير الماء يتبقى كلور المغنيزيوم $MgCl_2$ الصلب.

ينصهر كلور المغنيزيوم اللامائي في الدرجة $708°C$، ويتحلل الملح المصهور كهربائياً ليعطي المعدن الصلب وينطلق غاز الكلور :

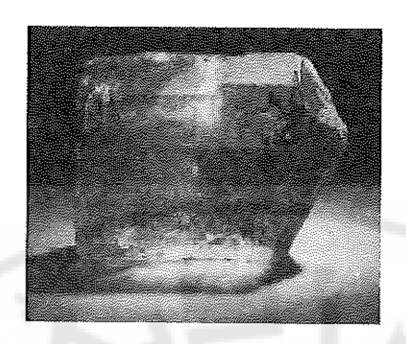
$$MgCl_{2(\ell)} \rightarrow Mg_{(s)} + Cl_{2(g)}$$

5-3- الأهمية التجارية لمركبات الكالسيوم

5.3- Calcium Compounds of Commercial Importance

المركب الفلوري للمعادن القلوية الترابية الأكثر أهمية هو الفلور سبار CaF_2 ولكن الفلور أباتيت $CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$ ذا أهمية متزايدة كمصدر تجاري للفلور. ويُستخدم حوالي نصف فلور الكالسيوم CaF_2 المستخرج في صناعة الفولاذ ، حيث يُضاف الأخير إلى مزيج المواد التي تصهر لصنع الحديد الخام. ويفيد CaF_2 أيضاً في إزالة بعض الشوائب ، كذلك يُحسّن فصل المعدن المصهور من الخبث ؛ كما يحدث في طبقة شوائب السيليكا والمنتجات المرافقة التي تأتي من إرجاع فلز الحديد إلى معدنه. ويوضح الشكل-9 التالي أدناه فلز الأباتيت بصيغته العامة.

الشكل-9- الأباتيت ذي الصيغة العامة $3Ca_3(PO_4)_2.CaX$, (X= F, Cl, OH)



ويكون الاستخدام الآخر الفلور سبار CaF_2 في صناعة حمض فلور الهيدروجين HF عبر تفاعل الفلز المعدني مع حمض الكبريت المركّز :

$$CaF_{2(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \rightarrow 2HF_{(g)} + CaSO_{4(s)}$$

فلور الهيدروجين HF شديد الفعالية ، وهو مهم كيميائياً إلى أبعد الحدود. فهو يُستعمل لصنع الكريوليت Na_3AlF_6 ، المادة الضرورية في إنتاج الألمينيوم وكذلك لصنع مواد كربون- فلور مثل التفلون بولي رباعي فلور الإتيلين.

وتخصّ الفلور أباتيت $CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$ مجموعة من الصخور الفوسفاتية؛ حيث يُحوّل الكثير من هذه الصخور إلى حمض الفوسفور بالتفاعل مع حمض الكبريت. ويستعمل حمض الفوسفور أيضاً لصناعة الكثير من المنتجات كالأسمدة والمنظفات. كما توجد منتجات تفاعله في كلٍ من مسحوق المعجنات (الباكنغ- بودر) والأسماك المجمدة وغيرها من منتجات الطعام الأخرى :

$$CaF_2.3Ca_3(PO_4)_{2(s)}+10H_2SO_{4(aq)}\rightarrow10CaSO_{4(s)}+6H_3PO_{4(aq)}+2HF_{(g)}$$

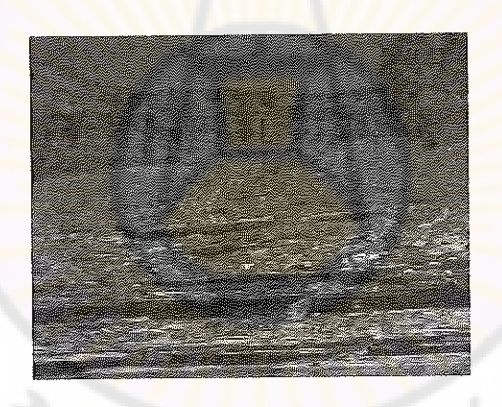
كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم ذوا أهمية خاصة من الناحية الاقتصادية.

فالتفكك الحراري لكربونات الكالسيوم إلى الكلس الحي هو أحد أقدم التحوّلات الكيميائية المعروفة.

ويأتي الكلس الحي – Lime اليوم في المرتبة الخامسة من حيث الإنتاج الصناعي في أمريكا ، حيث بلغ إنتاجه في أمريكا عام 1993 حوالي 17 مليون طناً. ويُستخدم معظم الحجر الجيري ($CaCO_3$) والجير الحي (CaO) في الصناعات الكيميائية ، كما يُستعمل ثلث الجير الحي في صناعة الفولاذ من خلال عملية الأوكسجين الأساس. ولقد استخدم الجير الحي ولا يزال في الزراعة ، فهو يُرش على الحقول لتعديل المركبات الحامضية في التربة ، وهو يمدّ التربة بالمغذّ الأساس Ca^{2+}.

ولأن كربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ كثيراً ما توجد في الحجر الجيري ، فإن رشّ الحقول بالجير الحي يُزوّدها بـــ Mg^{2+} الذي يُعدّ مغذٍ نباتي مهم آخر.

الشكل-10- صخور الدولوميت – Dolomite هي مزيج لـــ $CaCO_3$ و $MgCO_3$.



لقد اُستخدم الكلس الحي لبضع آلاف السنين ولا يزال كملاط (جير + رمل + ماء) لتثبيت الأحجار بعضها إلى بعضٍ في بناء البيوت والجدران والطرق. ولقد استخدمه الصينيّون في بناء جدار الصين العظيم.

ولقد أحسن الرومان استخدامه ؛ وحقيقة أن الكثير من أبنيتهم لا تزال قائمة هو دليل على كلٍ من مهارتهم وفائدة الجير.

في عام 312 قبل الميلاد كان بُدِء باستخدام الملاط الجيري من قبل الرومان لتعبيد الطريق الشهير أبيان–Appian (طريق ممتد من روما إلى بريينديسي–Brindisi بطول 350 ميلاً). لقد استخدم الملاط الجيري بين طبقات الأحجار لضمان ترابطها. وتعتمد فائدة هذا الملاط على شيء من الكيمياء البسيطة. فالملاط يتألف من من جزءٍ من الجير إلى ثلاثة أجزاءٍ من الرمل مع ماء مضاف لجعل العجينة سميكة. وأول ما يحدث هو تكوّن الجير المطفأ $Ca(OH)_2$ بعملية إطفاء الجير الحي CaO بالماء.

وعندما يوضع الملاط بين الطوب أو اللبينات (البلوك) فإنه يمتص ببطء غاز CO_2 من الهواء وبذلك ينقلب الجير المطفأ إلى كربونات الكالسيوم $CaCO_3$:

$$Ca(OH)_{2(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O_{(\ell)}$$

ورغم أن الرمل الممزوج بالملاط خامل كيميائياً ، فترتبط حبيباته مع بعضها بجزيئات كربونات الكالسيوم وتنتج مادة قاسية.

يحتوي الماء العسر –Hard Water أيونات منحلة كثيراً ما تكون Ca^{2+} و Mg^{2+} ، ويتفاعل الماء الحاوي على غاز CO_2 المنحل مع الحجر الكلسي :

$$CaCO_{3(s)} + H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-{}_{(aq)}$$

وكما نلاحظ يكون هذا التفاعل عكوساً ، فعندما يُسخّن الماء القاسي تنخفض انحلالية غاز CO_2 (وفقاً لقانون هنري) ، وبذلك ينزاح التوازن نحو اليسار. وإذا حدث ذلك في نظام تسخين أو محطة توليد بخار ، فإن جدران أنابيب المياه الساخنة تصبح مغطاة أو حتى تُسد بكربونات الكالسيوم الصلبة.

وربما لاحظنا ذلك في بيوتنا ، داخل أنابيب توصيل المياه الساخنة أو حتى في قدور الطهي شبه المغلقة.

تصف المعادلة الأخيرة كيمياء الكهوف على نحوٍ جيد ؛ حيث يتفاعل الأكسيد الحامضي CO_2 مع الهيدروكسيد $Ca(OH)_2$ لإنتاج كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ البيضاء الصلبة ولكن عند توفر زيادة من CO_2 فإن $CaCO_3$ يمكنها أن تنحلّ من جديد بسبب تشكّل الأيونات المائية لـــ Ca^{2+} و HCO_3^-.

6- الألمينيوم 6. Aluminum

الألمينيوم هو العنصر الثالث الأكثر وفرة في القشرة الأرضية ؛ حيث تبلغ نسبته 7.4%. وهو معدن مألوف بسبب استخدامه الواسع في كرقائق في التغليف والتعليب وعلب المشروبات الباردة وغيرها. ينصهر الألمينيوم في الدرجة 660^oC ، وتبلغ كثافته $2.7\ g/cm^3$.

الألمينيوم النقي طري وضعيف ، إضافة لذلك فإنه يفقد متانته بسرعة فوق الدرجة 300^oC . ويستخدم الألمينيوم بكثرة في العديد من الصناعات وخاصة الطائرات. ويمكن تحسين خواصه المعدنية بإضافة كميّات صغيرة من معادن أخرى للحصول على سبائك للألمينيوم ذات مواصفات ميكانيكية عالية. فطائرات الركاب الضخمة يمكن أن يُستخدم فيها أكثر من 50 طناً من سبائك الألمينيوم. ويمكن لسبيكة نموذجية من الألمينيوم أن تحوي 4% نحاس مع كميّات أقل من السيليكون والمغنيزيوم والمنغنيز. ولصناعة سبيكة أطرى وأكثر مقاومة للصدأ ، من أجل إطارات النوافذ والأثاث والشارات الطرقية العامة وأواني الطبخ ، يجب فقط إضافة المنغنيز إلى الألمينيوم.

يتأكسد الألمينيوم بسرعة كما يتضح من كمون الأكسدة والإرجاع :

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Al_{(s)} \quad ; \quad E^o = -1.66\ V$$

ولذلك فإن مقاومة الألمينيوم للصدأ مستبعدة. ولكننا نعلم أن هذه المقاومة

للصدأ ناتجة عن تكوّن طبقة رقيقة صلبة وشفافة من أكسيد الألمينيوم Al_2O_3 تلتصق بسطح المعدن :

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)} \quad ; \quad \Delta H^o = -3351.4 \text{ kJ}$$

وتمتاز هذه الطبقة بأنها تقي بقية المعدن من التأكسد ، وهي ترمم ذاتها بسرعة. فإذا تعرّض السطح المغطى إلى احتكاك فإن طبقة جديدة من الأكسيد Al_2O_3 تتشكل فوراً على المنطقة المتضررة. يمكن التغلب على مقاومة الألمينيوم للتآكل بوجود الأيون Cl^-.

6-1- تعدين الألمينيوم 6.1- Metallurgy of Aluminum

يتوزع الألمينيوم بكميات متفاوتة في الطبيعة على هيئة سيليكات الألمينيوم وفلز الكلاي Clay المؤلف من الألمينيوم والسيليكون والأوكسجين. وعندما تُعرّض هذه الفلزات لتأثيرات الجو فإنها تتحطم تدريجياً إلى أشكال مختلفة من أكسيد الألمينيوم المائي $Al_2O_3.nH_2O$ تدعى بـــ Bauxite.

ويستحصل على الألمينيوم بطريقة التحليل الكهربائي للبوكسيت. ومن أجل هذه الطريقة فإنه من الضروري تنقية الفلز بفصل الحديد عن أكاسيد السيليكون. وتجري التنقية بطريقة باير – Bayer التي تستخدم أكاسيداً طبيعية ومذبذبة Amphoteric Oxides (ذات خواص أساسية وحامضية). فالسيلكا SiO_2 هو أكسيد حامضي و Fe_2O_3 هو أكسيد أساسي ، بينما Al_2O_3 هو أكسيد مذبذب. ينحل كلّ من Al_2O_3 و SiO_2 في محلولٍ ساخن ومركز من الصود الكاوي– Caustic Soda ، ويتبقى Fe_2O_3 ، حيث يتم ترشيحه وفصله :

$$Al_2O_{3(s)} + 2NaOH_{(aq)} + 3H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]_{(aq)}$$

$$SiO_{2(s)} + 2NaOH_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightarrow Na_2[Si(OH)_{6]}{}_{(aq)}$$

ولدى معالجة المحلول الحاوي على أنيونات الألمنيوم والسيليكون بغاز CO_2 يترسب Al_2O_3 ويبقى أيون السيليكات في المحلول.

وإذا تذكرنا أن غاز CO_2 يشكّل في الماء الحمض الضعيف H_2CO_3 ينتج أن ترسب Al_2O_3 هو تفاعل حمض – أساس :

$$H_2CO_{3(aq)} + 2Na[Al(OH)_4]_{(aq)} \rightarrow Na_2CO_{3(aq)} + Al_2O_{3(s)} + 5H_2O_{(\ell)}$$

6-2- خواص الألمنيوم ومركباته

6.2- Properties of Aluminum and Its Compounds

ينحل (يتفاعل) الألمنيوم في محلولٍ من HCl ، ولكنه لا ينحل في حمض الآزوت (المركز). ولأن حمض الآزوت يُعتبر عاملاً مؤكسداً قوياً ومنبعاً لذرات الأوكسجين ، فإنه يؤكسد بسرعة سطح الألمنيوم وتتشكل طبقة من Al_2O_3 تقي المعدن من استمرار الأكسدة. وفي الواقع فإن حمض الآزوت غالباً ما يشحن في عربات القطار ضمن حاويات من الألمنيوم.

تنحل أملاح مختلفة من الألمنيوم في الماء معطية أيون Al^{3+} المائية. وتكون هذه المحاليل حامضية بسبب التوازن الآتي :

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}{}_{(aq)} + 5H_2O_{(\ell)} \leftrightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

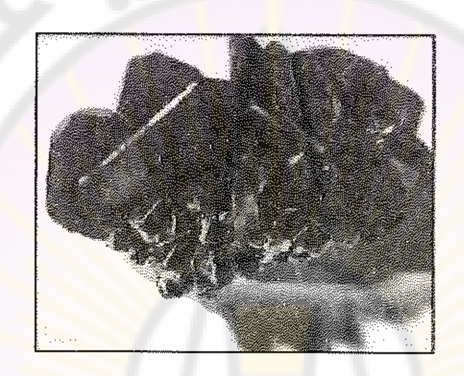
وهكذا فإن إضافة الحمض يزيح التوازن نحو اليسار ، في حين أن إضافة الأساس تتسبب بانزياح التوازن نحو اليمين. وأخيراً فإن إضافة زيادة من الهيدروكسيد يترسب الأكسيد المائي : $Al_2O_3.3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow$

إن أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 الذي يمكن أن يتشكّل بنزع الماء من $Al(OH)_3$ لا ينحل في الماء إلى حدٍ ما ، وهو مقاوم للتفاعلات الكيميائية. ويُعرف أكسيد

الألمنيوم في شكله البلوري بالكوروندم – Corundum. وهذه المادة فائقة القساوة ، ولذلك فهي تستخدم كشفرات كشط في عجلات الجلخ وأوراق الحتّ بالإضافة إلى معجون الأسنان.

تكون بعض الجواهر (الأحجار الثمينة) غير نقية ، فالياقوت – Ruby ، وهو بلورات حمراء جميلة غالية الثمن ، تتألف من Al_2O_3 المشابة بكمية صغيرة من Cr^{3+} ؛ كما يوضح الشكل-11.

الشكل-11- الياقوت الأحمر (الروبي) بلورات من Al_2O_3 تحوي كمية صغيرة من Cr^3.



يحلّ أيون الكروم Cr^{3+} محل بعض أيونات الألمينيوم Al^{3+} في الشبكة البلورية معطياً إياها اللون الأحمر. وحُضّر الياقوت الاصطناعي لأول مرة عام 1902 ويُصنع منه عالمياً حوالي 250 طن سنوياً. ويستخدم في صناعة المجوهرات وتجميل الساعات وغيرها من الأدوات بالإضافة إلى صناعة أنواع من الليزر.

7- السيليكون 7. Silicon

السيليكون من العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية ؛ حيث يأتي في المرتبة الثانية. لذلك فهو لا يمكن الاستغناء عنه تقريباً ، ولربما كانت مركبات السيليكون مهمة بل معياراً لتطوّر المجتمعات على مرّ العصور.

فالآواني الخزفية المصنوعة من السيليكون القائم على مواد طبيعية ، صُنعت قبل 6000 سنة على الأقل في منطقة الشرق الأوسط ، كما طُوِّرت تقنيات مرموقة تقوم على صناعة الخزف من قبل الصينيين قبل 5000 سنة. ويعدّ السيليكون أساس أنصاف النواقل ، فقد زوّد ثورة تكنولوجيا الكمبيوتر بالوقود اللازم خلال العقود القليلة الماضية.

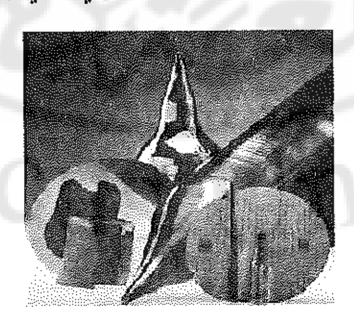
يُشتق اسم السيليكون من الكلمة اللاتينية – Silex وتعني الصوان ، وكثيراً ما استخدم فلز السيلكا من قبل أناس ما قبل التاريخ لصنع السكاكين وغيرها من أدوات الزراعة وغيرها. واليوم نحن محاطون بمواد حاوية للسيليكون كالآجر والخزف والبورسلان وزيوت التشحيم ومانعات التسرّب بالإضافة إلى قطع الكمبيوتر والخلايا الشمسية.

من أجل ذلك يُصنّع السيليكون النقي بكميات كبيرة من خلال تسخين رمل السيلكا النقي مع فحم متقد إلى ما يقارب $3000^{o}C$ في فرن كهربائي :

$$SiO_{2(s)} + 2C_{(s)} \longrightarrow Si_{(\ell)} + 2CO_{(g)}$$

يُسحب السيليكون المصهور من قعر الفرن ، ويُبرّد إلى صلبٍ لامع بلونٍ رمادي مزرق انظر الشكل-12. تتطلب الصناعات الإلكترونية سيليكوناً لا متناهٍ في النقاوة العالية. ويتم ذلك بكلورة خام السيليكون ليشكل رباعي كلور السيليكون ، وهو سائل ذو درجة غليان $57.6^{o}C$.

الشكل-12- نماذج مختلفة من السيليكون العنصري الذي يمثل نصف ناقل.



$$Si_{(s)} + 2Cl_{2(g)} \rightarrow SiCl_{4(\ell)}$$

يُنقّى رباعي كلور السيليكون الطيّار بالتقطير ثم يُرجع إلى السيليكون باستخدام Mg أو Zn شديدي النقاوة :

$$SiCl_{4\,(g)} + 2Mg_{(s)} \rightarrow 2MgCl_{2(s)} + Si_{(s)}$$

يُجرف كلور المغنيزيوم بالماء ، ثم يُعاد صهر السيليكون ويُصبّ في ألواح خاصة. وتُجرى عملية تكرير أخيرة بصهر السيليكون ثم بلورته من جديد فنحصل على سيليكون بدرجة نقاوة عالية جداً.

7-1- ثنائي أكسيد السيليكون 7.1- Silicon Dioxide

ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2 هو أبسط أكاسيد السيليكون ويدعى بالسيلكا. والسيلكا هي المكوّن الرئيس للكثير من الصخور كالغرانيت والحجر الرملي. ويُعتبر الكوارتز شكلاً بلورياً نقي للسيلكا. ويعطي إدخال الشوائب إلى الكوارتز الأحجار الكريمة مثل الجمشت – Amethyst انظر الشكل-13.

الشكل-13- شكلان مختلفان للكواتز : كوارتز شفاف نقي و الجمشت الأورجواني.



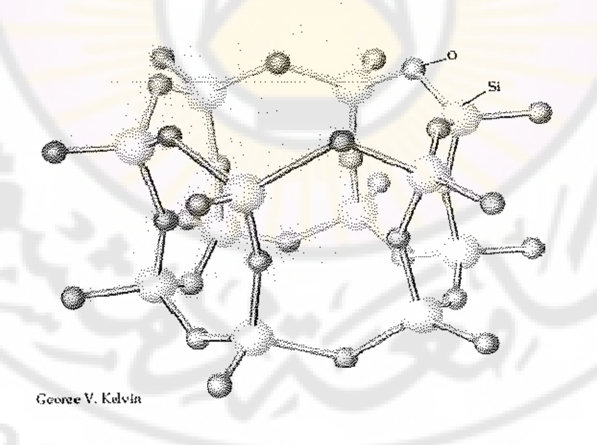
(في الصورة اليمنى) الكوارتز النقي (الأسفل) عديم اللون استخدم كمادة تزيينية منذ العصر الحجري. ويستخدم الكوارتز اليوم من أجل خصائصه الكهربائية في الكثير من المنتجات الاستهلاكية كالراديو والحاكي والقواطع.

أما الجمشت الأرجواني (الأعلى) فهو أكثر أنواع الكوارتز ثمناً ؛ وهو يتراوح في اللون من الليلكي الفاتح إلى الأرجواني الملكي الغامق. الصورة اليسرى) السيليكات الحاصلة طبيعياً: الكوارتز الجلي ، صفائح الميكا ، التالك الأخضر اللامع وصخر الرمل.

إن حقيقة أن ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2 صلب وذي درجة انصهار عالية تبلغ $1160^{o}C$ تلفت الانتباه. فغاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 ، أكسيد العنصر الذي يقع فوق السيليكون في الجدول الدوري ، هو غاز في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي النظامي.

وينشأ الاختلاف الكبير في الخواص بين هذين الأكسيدين من البنيتين المختلفتين لـــ CO_2 و SiO_2. فثنائي أكسيد الكربون مركب جزيئي ترتبط فيه ذرة الكربون إلى كل ذرة أوكسجين برابطة مضاعفة. أما ثنائي أكسيد السيليكون فهو على نقيض ذلك فذرة السيليكون فيه ترتبط مع ذرات الأوكسجين بشبكة عملاقة ، انظر الشكل-14.

الشكل-14- البنية العملاقة لأكسيد السيليكون SiO_2.



وتُفضَّل هذه البنية الجزيئية البسيطة لأن طاقة رابطتين مضاعفتين Si=O أقل بكثير من طاقة أربع روابط أحادية Si–O.

إن هذا الاختلاف بيّن ويمثل ظاهرة أكثر عمومية. فالروابط المتعددة التي غالباً ما تصادف بين عناصر الدور الثاني هي نادرة بين عناصر الأدوار السفلى.

يُستخدم الكوارتز البلوري لضبط تواتر البثّ الراديوي والتلفازي. وتستخدم تلك التطبيقات الكثيرة جداً والمتعلقة بالكوارتز بحيث لم يعد الكوارتز الطبيعي كافٍ لتلبية الاحتياجات ، وبالتالي يُلجأ إلى تصنيعه.

يصنّع الكوارتز اللابلوري بصهر رمل السيلكا النقي في بوتقة فولاذية ، ويضاف إليها محلول مائي ممدد لهيدروكسيد الصوديوم NaOH. ثمّ توضع بذرة البلورة في المزيج لتنمو وتتكاثر. وعندما يُسخّن المزيج إلى فوق الدرجة الحرجة للماء (فوق الدرجة $400^{o}C$ والضغط 1700 atm) ولبضعة أيام يتشكل الكوارتز المتبلور النقي ، كما يوضّح الشكل-15.

الشكل-15- تنمو بلورات الكوارتز بدرجات حرارة وضغط عاليين في مِحمّ- Autoclave



تقاوم السيليكا تأثير جميع الحموض ما عدا HF الذي تتفاعل معه لتعطي SiF_4 والماء وهي تنحلّ ببطءٍ في مصهور NaOH الساخن أو مع Na_2CO_3 لإعطاء Na_4SiO_4 :

$$SiO_{2(s)} + 4HF_{(\ell)} \rightarrow SiF_{4(g)} + 2H_2O_{(\ell)}$$

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 \rightarrow Na_4SiO_4 + 2CO_2$$

وعندما يُبرّد المزيج المصهور يضاف إليه ماء ساخن مضغوط مما يؤدي إلى انحلال جزئي للسيلكا وتشكل محلول سيليكات الصوديوم. وبعد ترشيح الرمل غير المنحل يُبخّر المحل تاركاً سيليكات الصوديوم المدعوة زجاج الماء. يكون الاستخدام الأعظم لهذه المادة في مستلزمات البيت والمنظفات الصناعية.

يحافظ محلول سيليكات الصوديوم على pH قريبة من مقدرته على الوقاية (تنظيم الـ pH) ؛ ويمكنه أن يخفض مرتبة الزيوت والدسم النباتية والحيوانية. وتستخدم سيليكات الصوديوم أيضاً في مختلف أنواع اللواصق وأعمال التجليد وخاصة من أجل علب لوحات الملصقات المتموّجة.

وإذا ما عولجت سيليكات الصوديوم بالحمض يُستحصل على راسب جيلاتيني لـ SiO_2 اللابلوري يدعى السيليكاجل – Silica gel . وبعد غسلها وتجفيفها نحصل على مادة عالية المسامية ذات استعمالات كثيرة ، ولاسيما في حوادث الامتزاز والتنقية. ولأن السيليكاجل تستطيع أن تمتص 40% من وزنها ماءً، فيمكن اعتبارها عاملاً مجففاً حيث توضع عادة مظروفات صغيرة منها في صناديق البضائع المغلقة أثناء تخزينها. وعندما تلوّث بالمادة الكاشفة للرطوبة $(NH_4)_2CoCl_4$ فإن لونها يتنقلب من الأزرق (حالتها الجافة) إلى الأحمر الأرجواني (حالتها الرطبة عندما تميّه).

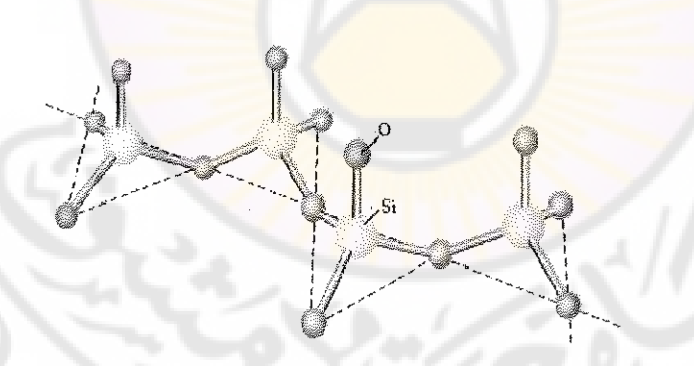
أخيراً تُستخدم السيليكات لجعل الجعة (البيرة) شفافة ، وذلك بإمرارها على فراش من السيليكاجل ؛ حيث يتم إزالة الجسيمات الدقيقة التي تجعل الجعة ضبابية عبر امتزاز هذه الجسيمات على سطح السيليكاجل.

7-2- فلزات السيليكات 7.2- The Silicate Minerals

فلزات السيليكا هي ذاتها في جميع أرجاء العالم. وتُبنى جميع السيليكات من وحدات SiO_4 رباعية الوجوه. وتكون الصفات المختلفة لفلزات السيليكات مختلفة بشدةٍ عندما يرتبط العديد من هذه الوحدات رباعية الوجوه من SiO_4 فيما بينها. إن أبسط السيليكات هي أورتو السيليكات التي تحتوي الأيون السالب SiO_4^{4-}. إن الشحنة (-4) لهذا الأنيون يمكن أن تتعادل من قبل 4 أيونات من M^+ أو أيونين من M^{2+} أو مزيج من الأيونات. على سبيل المثال ، إن أورتو سيليكات الكالسيوم Ca_2SiO_4 إحدى مكوّنات الإسمنت البورتلاندي Portland Cement- والأوليفين هو أحد فلزات الغطاء الأرضي الأكثر أهمية والذي يحتوي Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} ؛ حيث يعطي الأيون Fe^{2+} اللون الزيتوني.

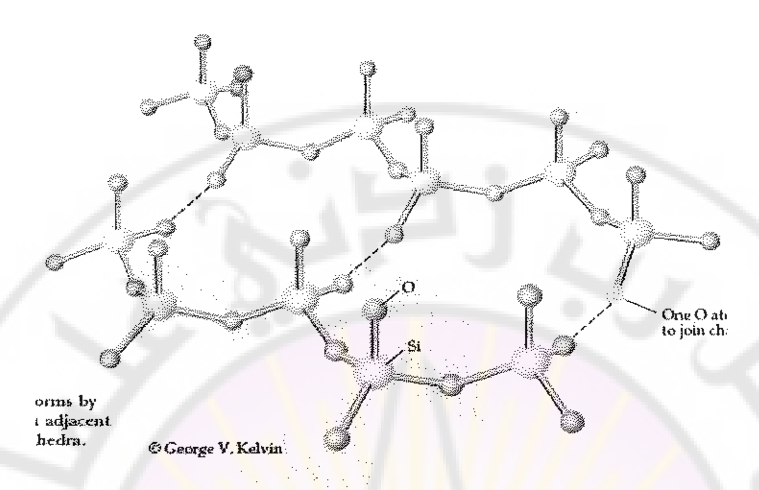
وتملك مجموعة الفلزات المدعوة بيروكسينات- Peroxens وحدة بناء أساسية عبارة عن سلسلة ممتدة لرباعيّات وجوه متصلة بعضها ببعض ، الشكل-16.

الشكل-16- بنية البيروكسين ، وفيها تتقاسم وحدات SiO_4 ذرة أوكسجين مشتركة.



وإذا ارتبطت اثنتان من هذه السلاسل عبر مشاركة ذرات الأوكسجين ، ينتج الأمفيبول-Amphibole ، وكمثالٍ عليها فلزات الأسبيستوس Asbestos ، انظر الشكل-17.

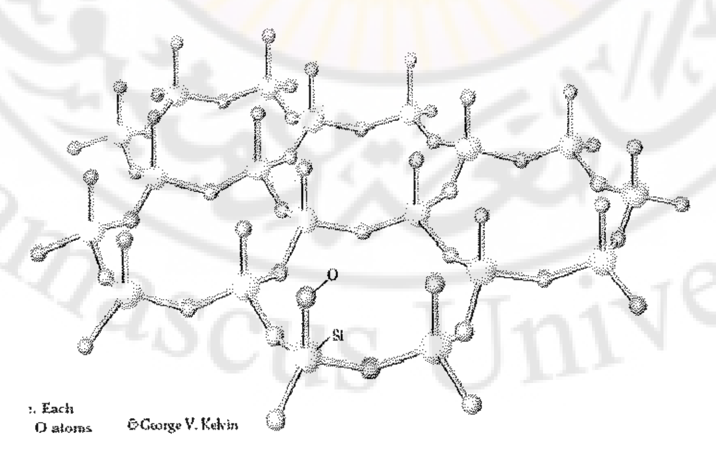
الشكل–17– يتشكل الأمفيبول بحذف ذرات أوكسجين بين سلاسل متجاورة لرباعي وجوه سيليكون– أوكسجين.



وكنتيجةٍ لبنيته السلسلية فإن الأسبيستوس يكون مادة ليفية. وتعرف فلزات الأسبيستوس بناقليتها المنخفضة جداً للحرارة ، الأمر الذي يقود إلى استخدامها في العزل والوقاية من النيران.

يؤدي ارتباط سلاسل متعددة (كثيرة) من السيليكات بعضها ببعضٍ إلى تكوين أطباقٍ (ألواحٍ) من SiO_4 رباعية الوجوه ، كما يبيّن الشكل–18.

الشكل–18– بنية الميكا–Mica وفيه تتشارك كل وحدة من SiO_4 ثلاث ذرات أوكسجين.



وتتضمن مواد هذا الصنف فلز البلق – Mica والصلصال – Clay. حيث تقود الصفيحة الجزيئية SiO_4 رباعية الوجوه إلى المظهر المميز للميكا الذي غالباً ما يتواجد ككتل (بلوك) لصفائح السيليكات الرقيقة. وتستخدم الميكا كعوازل في نوافذ الأفران وهي تعطي اللمعان للدهانات المعدنية ، الشكل–19.

الشكل–19– الميكا المؤلفة من سيليكات متطبّقة.



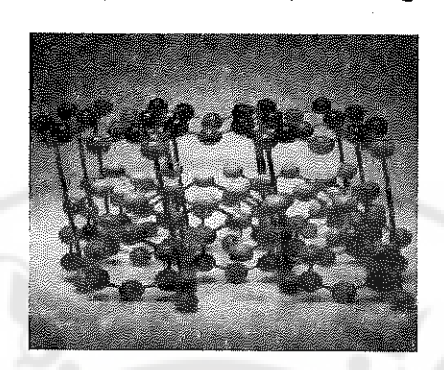
تشكّل فلزات الصلصال مكوّنات التربة الأساسية ، وهي المادة الخام للأواني الفخارية والآجر والقرميد. ويتكوّن الصلصال من تفكك الصخور البركانية نتيجة تأثير العوامل الجوية عليه.

تأتي سيليكات الألمينيوم التي تمثل فلز الكاؤلين – Kaolinite من تأثير العوامل الجوية على الفيلدسبار – Feldspar بحسب التفاعل التالي :

$$2KAlSi_3O_{8(s)}+CO_{2(g)}+2H_2O_{(\ell)} \rightarrow Al_2(OH)_4Si_2O_{5(s)}+4SiO_{2(s)}+K_2CO_{3(aq)}$$

تتألف بنية الكاؤلين من طبقات صفيحية لـــ SiO_4 رباعية الوجوه مرتبطة مع بعضها كما في الميكا ؛ ولكن هذه الصفيحات تندس مع ست أيونات تساندية من Al^{3+}. وتتموضع ذرات الألمينيوم في الشبكة لتصبح محاطة بثماني وجوه من ذرات الأوكسجين لصفيحات سيليكون – أوكسجين وأيونات الهيدروكسيل OH^- ، كما يبيّن الشكل–20.

الشكل-20- نموذج الكاؤلين (سيليكات الألمينيوم).



في الكاؤلين تحاط كل ذرة Si (سوداء) برباعي وجوه لذرات O (الحمراء) لتعطي حلقات تحوي على ست ذرات Si و ست ذرات O.

ترتبط طبقة أيونات Al^{3+} (أزرق فاتح) عبر ذرات O إلى حلقات Si–O. تعمل أيونات OH^- (أخضر فاتح) كجسور بين أيونات Al^{3+}. والنتيجة الإجمالية هو بنية متطبّقة تعطي الصلصال خاصته الانزلاقية وإمكانية شغله عندما يُبلل.

يخلو الكاؤلين عملياً من الحديد الشائبة المألوفة، ولذلك فهو عديم اللون وهذا يجعله ذا قيمةٍ بشكل خاص. والاستخدام السائد للكاؤلين كمادة مالئة للورق والتلبيس. ويستخدم جزءٌ منه في صناعة الأواني الفخارية (الخزف الصيني).

تتألف أنواع الصلصال من سيليكات الألمينيوم التي تحتوي كلاً من Al و Si. ولكن في بعض الأنواع تستبدل أيونات Si^{4+} بأيونات Al^{3+}. ولتعويض الشحنة الموجبة (+1) المفقودة من أجل كل Si^{4+} مستبدلة بـــ Al^{3+} تنضاف أيونات موجبة مثل Na^+ أو Mg^{2+} والتي تتموضع بين صفيحات سيليكات الألمينيوم.

وهذا يعطي تلك المواد خواصاً مهمة ، إحداها يكون في استخدامها في المواد الطبيّة. حيث تحوي بعض العلاجات من أجل التلبّك المعدي على صلصال منقّى بدرجة عالية ؛ فهو يمتص فائض حموضة المعدة وكذلك البكتيريا

الضارة المحتملة وبالتالي يخلّص الجسم من سميّتها من خلال تبادل الكاتيونات (العائدة للسميّات العضوية) بين الصفيحة والصلصال. وبالفعل فإن هذا العلاج مستمدّ من بعض المجتمعات القديمة التي كانت تتناول الصلصال في طعامها لأغراض طبيّة لمدةٍ طويلة.

من بين خامات سيليكات الألمينيوم الأخرى الأكثر شيوعاً الفيلد سبار الذي يؤلف حوالي 60% من القشرة الأرضية ، بالإضافة إلى الزيوليت – Zeolite. ومن جديد فإن كلتا المادتين مكوّن من رباعي وجوه لـ SiO_4 مع بعض ذرات السيليكون المستبدلة بذرات الألمينيوم.

ولأن ذرات السيليكون تحمل شكليّاً (+4) تكافؤات وتستبدل من خلال أيونات Al^{3+} ، فإنه يوجد أيونات موجبة أخرى من أجل التوازن الأيوني. ومن الملاحظ أن كلاً من أيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية تخدم هذا الغرض. على سبيل المثال ، فإن الزيوليت الاصطناعي Linde-A يملك الصيغة : $Na_{12}(Al_{12}SiO_{12}O_{48}).27H_2O$. ويوضّح الشكل-21 بنية الزيوليت الطبيعي.

الشكل-21- الزيوليت الطبيعي شبكة بلورية مؤلفة من ذرات : Al و Si و O .



السّمة الرئيسة لبنى الزيوليت هو قنواتها وتجاويفها المتشكلة بانتظام. وتتراوح أقطار الثقوب فيها ما بين pm(1000 – 300).

وهكذا فإن جزيئات صغيرة مثل الماء يمكن أن تجد مكاناً كافياً في تجاويف الزيوليت. ولذلك يمكن أن يستخدم الزيوليت كعامل تجفيف ؛ وذلك بامتزاز الماء على نحوٍ انتقائي من الهواء أو المحلات. وتكفي كميات صغيرة منه تذرّ بين طبقتي زجاج نافذة لتبقي الهواء جافاً.

ويستخدم الزيوليت أيضاً كحفّاز – Catalyst ، فقد أُستخدم في صناعة مرشحات (فلترات) عوادم السيارات. وأخيراً تستخدم الزيوليتات كعوامل مليّنة للماء (يزيل قساوة الماء) لأن أيونات الصوديوم العائدة للزيوليت يمكن أن تتبادل مع أيونات الكالسيوم المسببة لقساوة الماء مما يؤدي لإزالتها.

7-3- بوليميرات السيليكون 7.3- Silicone Polymers

تماماً كما يتفاعل السيليكون مع الكلور بسهولة لإنتاج $SiCl_4$ فإن تفاعلاً مشابهاً يحدث بين السيليكون وكلور الميتيل CH_3Cl لإنتاج $(CH_3)_2SiCl_2$. حيث ترتبط في بنية هذا المركب مجموعتا ميتيل CH_3 وذرتا كلور Cl بذرة سيليكون لتشكيل رباعي وجوه ، ويجري التفاعل في الدرجة 300^oC بوجود حفاز من برادة النحاس :

$$Si_{(s)} + 2CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_{2(\ell)}$$

وخلافاً لـــ $SiCl_4$ ومركبات أخرى ذات روابط C – Cl ، فإن الهاليدات القائمة على عناصر أخرى للفصيلة 4A يتم تشكلها (هدرجتها) بسهولة. فالمركب $(CH_3)_2SiCl_2$ يعطي بتفاعله مع الماء في البداية $(CH_3)_2Si(OH)_2$ ولكن الجزيئات تتكاثف فيما بينها متخلّصة من الماء :

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2HCl$$

$$n(CH_3)_2Si(OH)_2 \rightarrow [(CH_3)_2SiO] + nH_2O$$

يوضّح ناتج هذا التفاعل من جديد عدم رغبة عناصر الدور الثالث بتشكل روابط متعددة. وبدلاً من تشكيل مركب جزيئي شبيه بالمركب الكربوني ، الأسيتون $(CH_3)_2-C=O$ ، فالناتج هنا يحتوي على سلسلة لذرات السيليكون المتعاقبة وذرات الأوكسجين مما يعطي بنية بوليميرية :

$$-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$$

يدعى هذا البوليمير متعدد ثنائي ميتيل السيلوكسان – Polydimethylsiloxane وهو عضو في طائفة بوليميرات السيليكون.

السيليكونات غير سامة ، وتملك ثباتية جيدة للحرارة والضوء والأوكسجين. وهي خاملة كيميائياً وتملك خواصاً جيدة كمانع رغوة ومقاوم للالتصاق.

ويمكن أن تصنّع بشكل زيوت ، كزيوت التشحيم (الريزينات : الراتنجات) ، أو بشكل شبيه بالمطاط. ويصنّع حوالي 300 ألف طن من السيليكونات على صعيد العالم ، تستخدم كشحوم أو زيوت تشحيم لمنع الالتصاق أو تقليل الاحتكاك ، وفي صناعة أحمر الشفاه ومحاليل الوقاية من التعرّض للشمس ، وطلاء ملمع السيارات ، وأخيراً كمادة مانعة للرغوة في أدوية المعدة.

8- النتروجين والفسفور 8. Nitrogen and Phosphorus

النتروجين والفسفور ليسا من بين العناصر العشرة الأكثر وفرة في القشرة الأرضية،رغم حقيقة أن هذين العنصرين ضروريان للحياة على هذا الكوكب (الأرض). يلعب النتروجين ومركباته كالنشادر وحمض الآزوت ونترات الأمونيوم والبولة دوراً هاماً وأساسياً في الاقتصاد.

ويكوّن حمض الفسفور سلعة مهمة كيميائياً. ويكون الاستخدام الرئيس لجميع هذه المواد الكيميائية في الأسمدة.

يُعرف أكثر من 200 فلزاً مختلفاً تحتوي على الفسفور ، وجميعها على شكل أورتو فوسفات – *Orthophosphates* وتحتوي على أيون PO_4^{3-} رباعية الوجوه أو مشتقٍ من هذا الأيون. والمصدر الأعظم لعنصر الفسفور هو عائلة فلز الأباتيت – Apatite ، يملك أفرادها الصيغة العامة $3Ca_3(PO_4)_2.CaX_2$ حيث : (X= F, Cl, OH).

يتواجد النتروجين بالدرجة الأولى كـ N_2 في هواء الجو ، حيث يكوّن 79% من حجم الهواء و 75.5% من كتلته. ولكن كلٌ من الآزوت والفسفور يكون جزءاً من كلّ عضوية حية – .living organism. ويوجد الفسفور بكثرة في المواد الكيميائية الحيوية المسماة الحموض النووية والليبتيدات الفسفورية. في حين يوجد النتروجين في البروتينات والحموض النووية أيضاً. ويكوّن كلٌ من النتروجين والفسفور حوالي N–3% و P–1.2% وزناً من جسم الإنسان.

8-1- كيمياء النتروجين والفسفور

8.1. Chemistry of Nitrogen & Phosphorus

النتروجين N_2 غاز عديم اللون ، يتميّع في الدرجة 77K (−196°C) وأهمّ سماته الملحوظة هي ممانعته للتفاعل مع العناصر أو المركبات الأخرى. ويعود ذلك إلى أن الجزيء N_2 غير قطبي ، وتملك الرابطة الثلاثية N≡N طاقة تشرد كبيرة (~ 945 kJ/mol). ولكن النتروجين يتفاعل مع الهيدروجين ليعطي النشادر ؛ ويعطي مع القليل من المعادن النتريدات ، وهي مركبات للأيون N^{3-} ، مثل Mg_3N_2 :

$$3Mg_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow Mg_3N_{2(S)}$$

النتروجين مادة مفيدة جداً ، وتستخدم الكمية الكبرى منه لتقديم أكسدة الجو الأحادية للأطعمة المعلّبة والخمور على سبيل المثال ، بالإضافة إلى تأمين الكوابل الكهربائية وخطوط الهاتف. ويستخدم الآزوت السائل كعامل تبريد في الكثير من العمليات بما فيها مواد التجميد اللطيفة كالمطاط. كما يمكن أن يكون الأرضية لحفظ العينات البيولوجية (كالدم والنطاف).

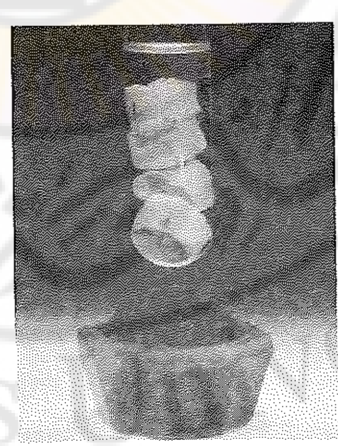
يُنتج الفسفور العنصري بكميات كبيرة بإرجاع فلزات الفوسفات كالأباتيت – Apatite :

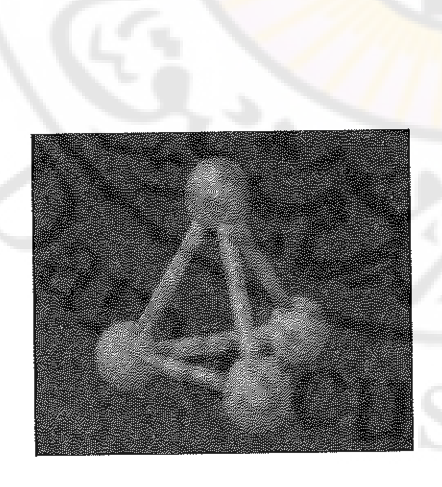
$$2Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 10C_{(s)} + 6SiO_{2(s)} \rightarrow P_{4(g)} + 6CaSiO_{3(s)} + 10CO_{(g)}$$

إلا انه الوحيد الذي أول ما تم عزله من مصدر حيواني ، حيث استحصل عليه أحد الكيمائيين القدماء عام 1669 من تقطير البول المتعفن.

ويملك الفوسفور شكلين متآصلين ، الفوسفور الأبيض (المصفر) والأحمر. حيث يتكوّن الفوسفور الأبيض المصفر من جزيئات P_4 (ويشكل رباعي وجوه من ذرات الفوسفور) في حين يشكّل الفوسفور الأحمر سلسلة من وحدات P_4 المرتبطة بعضها ببعضٍ ، انظر الشكل-22.

الشكل-22- الفوسفور الأبيض والأحمر شكلان متآصلان – Allotropic لهذا العنصر.





8-2- مركبات النتروجين 8.2- Nitrogen Compounds

إن إحدى أهم السمات المميزة للنتروجين هي التنوّع الواسع لمركباته. حيث يُعرف النتروجين في مركباته بتواجده في جميع حالات الأكسدة ما بين 3- و 5+. وهذا هو المجال الأعظمي المُتاح لعنصر من الدور الثاني ، كما يوضّح الجدول-4.

الجدول-4- حالات أكسدة الآزوت.

المركب	NH_3	N_2H_4	N_2H_2	N_2	N_2O
حالة الأكسدة	-3	-2	-1	0	+1
المركب	NO	NO_2^-	NO_2	N_2O_4	HNO_3
حالة الأكسدة	+2	+3	+4	+4	+5

8-2-1- النشادر وتثبيت الآزوت

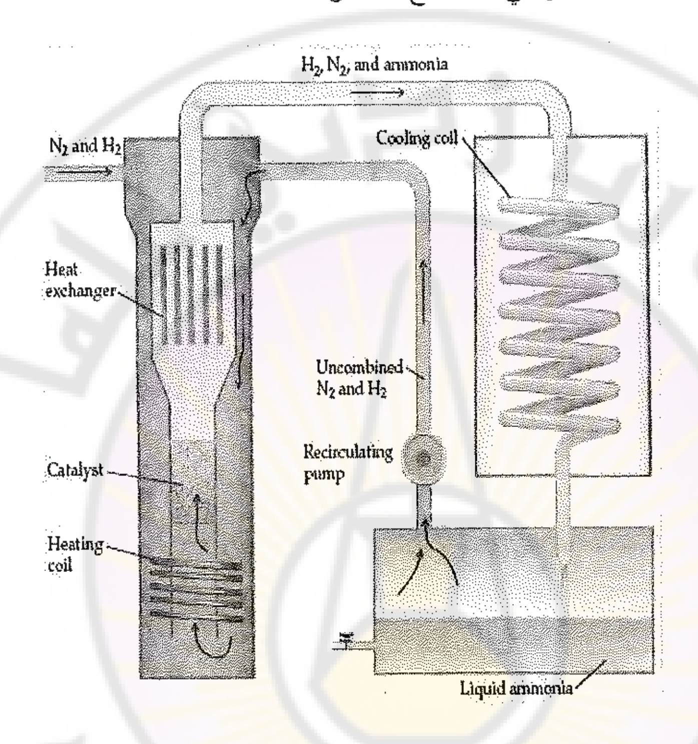
8.2.1- Ammonia and Nitrogen Fixation

لا يمكن استخدام غاز النتروجين من قبل النباتات حتى يثبّت من خلال مركب ؛ وهذا يعني تحوّله إلى شكلٍ يمكن أن يستخدم من قبل الجمل الحيّة. ويتم تثبيت النتروجين طبيعياً من قبل الكائنات الحيّة مثل الأشنيات (أي الطحالب الزرقاء المخضرة).

ويتمّ في بعض المحاصيل الحقلية (كالبرسيم – Alfalfa وفول الصويا – Soybeans) تثبيت الآزوت فعلياً من قبل بكتريا خاصة تملك علاقة تشاركية مع النبات. ولكن بسبب أن معظم النباتات لا تستطيع تثبيت الآزوت ، فإنه من الضروري أن يقدم إليها الآزوت من مصدر خارجي. وهذا ما يحصل خاصة لأنواعٍ جديدة من القمح والذرة والأرز، التي تنمو وتتكاثر سريعاً لتقديم مردود أعلى من البروتين. وهكذا فإن إنتاج أسمدة تحتوي الآزوت هو جزءٌ ضخم من الصناعة الكيميائية الآن.

لقد ابتكرت العملية الممكن تطبقها لتثبيت الآزوت على شكل NH_3 من قبل العالم فرتس هابر – F. Haber ، انظر الشكل-23.

الشكل-23- طريقة هابر في اصطناع النشادر.



ويتمّ إنتاج النشادر بطريقة هابر من الاتحاد المباشر للنتروجين والهيدروجين :

$$1/2N_{2(g)} + 3/2H_{2(g)} \leftrightarrow NH_{3(g)}$$

يكون الآزوت حراً في الهواء ، في حين يجب أن يُصنّع الهيدروجين ؛ والسبيل الأعم لذلك يكون من الغاز الطبيعي عبر إعادة تشكيل البخار.

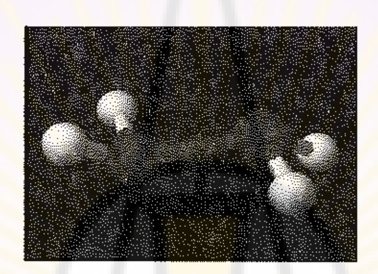
تكمن أهمية طريقة هابر في أن كلفة النشادر المصنّع تعود بشكلٍ كامل تقريباً إلى كلفة الهيدروجين المستهلك في صناعة النشادر.

النشادر غاز في درجة حرارة الغرفة وضغطها ، ذو رائحة نفّاذة وواخزة جداً. وهو يتكاثف إلى سائل عند الدرجة $-33^{o}C$ وتحت الضغط الجوي 1atm.
وينحل النشادر في الماء ليعطي هيدروكسيد الأمونيوم القلوي :

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \leftrightarrow NH_{4(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-} \quad ; \quad K_b=1.8\times10^{-5}\ (25^{o}C)$$

8-2-2- الهيدرازين 8.2.2- Hydrazine

الهيدرازين مركب آخر من النتروجين والهيدروجين صيغته N_2H_4
وهو سائل فوّار عديم اللون ويشبه الأمونيوم برائحته الواخزة ؛ تبلغ درجة انصهاره $2.0^{o}C$ ودرجة غليانه $113.5^{o}C$.



ويُنتج سنوياً حوالي 9.1 ألف طن من الهيدرازين بطريقة Rasching ، وذلك بأكسدة النشادر بهيبوكلوريت الصوديوم بوجود الجيلاتين :

$$2NH_{3(aq)} + NaOCl_{(aq)} \rightarrow N_2H_{4(aq)} + NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

ليس مفاجئاً بأن الهيدرازين هو أساس ، فهو يملك في الماء ثابت توازن من أجل التشرد الأول تساوي قيمته 8.5×10^{-7} :

$$N_2H_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)} \leftrightarrow N_2H^{5+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$$

وهو أيضاً عامل مرجع قوي ، كما هو مشار في قيمة E في المحلول القلوي :

$$N_{2(g)} + 4H_2O_{(\ell)} + 4e \rightarrow N_2H_{4(aq)} + 4OH^{-}_{(aq)} \quad ; \quad E = -1.16V$$

8.2.3- Oxides of Nitrogen   8-2-3- أكاسيد النتروجين

الآزوت عنصر فريد بين العناصر الكيميائية في عدد الأكاسيد الثنائية التي يشكلها. والأكثر شيوعاً منها مدرج في الجدول-5.

الجدول-5- بعض أكاسيد الآزوت.

Formula	Name	Structure	Nitrogen Oxidation Number	Description
N_2O	Dinitrogen oxide (nitrous oxide)	:N≡N–Ö: linear	+1	Colorless gas (laughing gas)
NO	Nitrogen monoxide (nitric oxide)	:Ṅ=Ö:	+2	Colorless gas, odd-electron molecule (paramagnetic)
N_2O_3	Dinitrogen trioxide	O=N–N(=O)–O planar	+3	Blue solid (mp, −100.7 °C), reversibly dissociates to NO and NO_2
NO_2	Nitrogen dioxide	O–N=O	+4	Brown, paramagnetic gas
N_2O_4	Dinitrogen tetraoxide	(O)(O)N–N(O)(O) planar	+4	Colorless liquid/gas, dissociates to NO_2 (Fig. 16.7)
N_2O_5	Dinitrogen pentaoxide	(O)(O)N–O–N(O)(O)	+5	Colorless solid

من المهم أن نلاحظ أن جميع هذه الأكاسيد غير مستقرة ترموديناميكياً لأنها تتفكك إلى N_2 و O_2 ؛ ويملك جميعها قيم ΔG_f^o موجبة ، ولكن معظمها يكون تفككه بطيئاً ، ويقال بأنها ثابتة من الوجهة الحركية.

8-2-3-1- أكسيد ثنائي الآزوت (تحت أكسيد الآزوت)

8.2.3.1- Nitrogen monoxide-N_2O

N_2O غاز عديم اللون والطعم وغير سام ، وهو يملك الآزوت بأخفض رقم أكسدة (+1) في سلسلة أكاسيد الآزوت. ويمكن أن يُصنّع بالتفكك المتأنّي لنترات الأمونيوم في الدرجة 250^oC وفق التفاعل :

$$NH_4NO_{3(s)} \longrightarrow N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

يستخدم هذا الغاز كمخدر في الجراحة الصغيرة لتأثيراته العصبية ويدعى بغاز الضحك. وبسبب انحلاليته في الدسم النباتية ، والاستخدام التجاري الأعظم لـــ N_2O كوقود دفعي (يتكوّن من مادة مشتعلة وأخرى مؤكسدة) وعامل تهوئة في علب الكريما المخفوقة.

8-2-3-2- أحادي أكسيد الآزوت NO

8.2.3.2- Nitrogen monoxide

NO هو جزيء بسيط ذو إلكترون مفرد. وكما سنرى لاحقاً ، فإن NO هو مركب وسط في اصطناع حمض الآزوت بأكسدة النشادر.

ولكن بالمعايير المخبرية ، يمكن لـــ NO أن يُصنّع بشكل ملائم بتفاعل عامل مرجع معتدل مع أكسيد آزوت آخر تملك ذرة الآزوت فيه رقم أكسدة أعلى :

$$KNO_{2(aq)} + KI_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow NO_{(g)} + K_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}I_{2(aq)}$$

يلعب غاز أحادي أكسيد الآزوت مؤخراً دوراً في البحوث الجدّية ، لأهميته في عدد من العمليات البيوكيميائية (الكيمياء الحيوية) ؛ ويمكن أن يكون مفيداً للمواليد الجدد ذوي مشاكل في التنفس.

8-2-3-3- ثنائي أكسيد الآزوت NO_2

8.2.3.3- Nitrogen dioxide

هو الغاز البني الذي نراه عندما يُسمح لقارورة من حمض الآزوت أن توضع في ضوء الشمس وهذا الغاز هو أيضاً المتسبب في تلوّث الهواء :

$$2HNO_{3(aq)} \rightarrow 2NO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

ويتشكل ثنائي أكسيد الآزوت أيضاً عندما يتفاعل NO مع الأكسجين :

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$$

8-2-3-4- رباعي أكسيد ثنائي الآزوت N_2O_4

8.2.3.4- Dinitrogen tetraoxide

مثل NO فإن NO_2 هو جزيء ذو إلكترون مفرد ؛ ولكن خلافاً لـــ NO فإن جزيئات NO_2 يمكن أن تتضاعف لتعطي صنفاً يخضع لقاعدة المثمن الالكتروني حيث يتحد جزيئان من NO_2 ليشكلا N_2O_4 وهو جزيء ذو رابطة أحادية N–N.

$$\underset{\text{عديم اللون}}{2NO_{(g)} + O_{2(g)}} \rightarrow \underset{\text{بني غامق}}{2NO_{2(g)}} \leftrightarrow \underset{\text{عديم اللون}}{N_2O_{4(g)}}$$

تبلغ درجة تمييع غاز N_2O_4 $-11.2^{o}C$ ، وتمثل درجة تجمده أيضاً. وعندما يتجمد N_2O_4 فإن الناتج الصلب يتألف من جزيئات N_2O_4 بالكامل ؛ وعندما ينصهر الصلب وتتزايد درجة الحرارة إلى درجة الغليان فيبدأ بالتفكك إلى NO_2. وعند نقطة الغليان $21.5^{o}C$ والضغط 1 جو فإن طور الغاز البني بوضوح يتألف من 15.9% من NO_2 و 84.1% من N_2O_4.

8-2-3-5- حمض الآزوت 8.2.3.5- Nitric acid

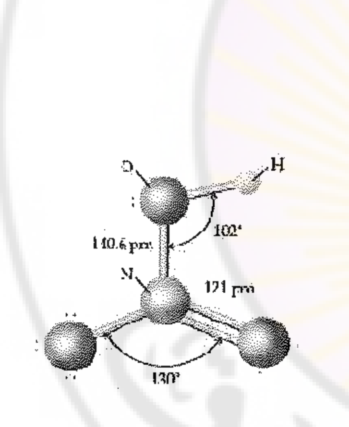
يتفاعل ثنائي أكسيد الآزوت و N_2O_4 مع الماء ليشكل حمض الآزوت HNO_3 ، ومن ثمّ فإن الغازات الرطبة لا تكون فقط سامة وإنما تكون في نفس الوقت فتّاكة جداً.

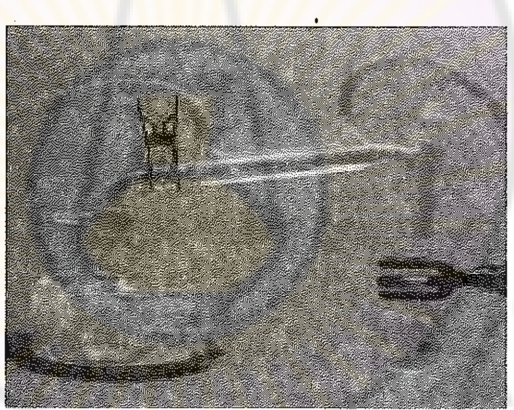
$$N_2O_{4(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow HNO_{3(aq)} + HNO_{2(aq)}$$

والطريقة الأقدم لصناعة هذا الحمض تكون بمعالجة ملح تشيلي ($NaNO_3$) مع حمض الكبريت ، كما هو موضح في الشكل-24 :

$$2NaNO_{3(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2HNO_{3(aq)} + Na_2SO_{4(s)}$$

الشكل-24- تحضير حمض الآزوت من حمض الكبريت ونترات الصوديوم.



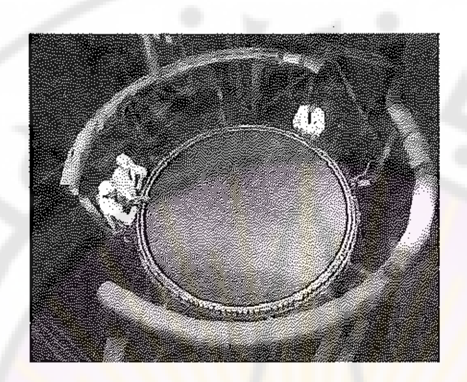


حمض الآزوت النقي عديم اللون ، ولكن بتفكك بعضه ينتج غاز NO_2 بني اللون والذي يملأ الجهاز ويلوّن السائل في دورق التقطير.

يُعرف حمض الآزوت منذ قرون ، ولا يزال أحد أهمّ المركبات الكيميائية في اقتصاديات الدول الصناعية. حيث يُصنّع سنوياً في أمريكا حوالي مليون طن من حمض الآزوت باستخدام طريقة أوستفالد.

وتنتج حالياً كميات مهولة لحمض الآزوت بأكسدة النشادر بطريقة Ostwald متعددة المراحل. وتقتضي الخطوة الأولى في طريقة الأكسدة المضبوطة لغاز النشادر على حفاز يحتوي البلاتين ، الشكل-25. (معمل حمض الآزوت).

الشكل-25- لفافات من فلز البلاتين-الروديوم المستخدم في أكسدة النشادر في المعمل



حيث يجري التفاعل التالي :

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{Pt} 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)} \;;\; \Delta H_{rnx}^{o} = -905 \text{ kJ}$$

وتتبع تلك الخطوة بأكسدة لاحقة (إضافية) لـ NO إلى NO_2 :

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)} \;;\; \Delta H_{rnx}^{o} = -114.1 \text{ kJ}$$

وفي معمل نموذجي ، يُمرّر الهواء ذو 10% NH_3 سريعاً جداً فوق الحفاز عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة بحدود 850°C. ويتحوّل ما يقارب 96% NH_3 إلى NO_2 جاعلاً واحداً من أهم التفاعلات الحفازية الصناعية كفاءة.

وتكون الخطوة الأخيرة في انحلال NO_2 في الماء لإعطاء الحمض HNO_3 والغاز NO (الذي يعاد تدويره في عملية التصنيع) :

$$3NO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2HNO_{3(\ell)} + NO_{(g)} \;;\; \Delta H_{rnx}^{o} = -138.2 \text{ kJ}$$

ما يقارب 20% من النشادر المنتج كل سنة يحوّل إلى حمض الآزوت. ويملك هذا الحمض استعمالات كثيرة. ولكن المقدار الأكبر بكثير يحوّل إلى نترات الأمونيوم بتعديل حمض الآزوت مع محلول النشادر المائي :

$$NH_4OH_{(aq)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow NH_4NO_3 + H_2O$$

حمض الآزوت عامل مؤكسد قوي . كما تبين قيم E الموجبة الكبيرة من أجل أنصاف التفاعل التالية :

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 4H_3O^+{}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 6H_2O_{(\ell)} \quad , \quad E = + 0.96V$$

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} + 1e^- \rightarrow NO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \quad , \quad E = + 0.80V$$

يهاجم حمض الآزوت المركز معظم المعادن ويؤكسدها. وعادة يُرجع في هذه العملية أيون النترات إلى أحد أكاسيد الآزوت. ويعتمد الأكسيد الذي يتشكل على المعدن وعلى شروط التفاعل. فمع النحاس ، على سبيل المثال ، ينتج إما غاز NO_2 أو غاز NO وذلك اعتماداً على تركيز الحمض :

أ – فمع الحمض المركّز يتمّ التفاعل :

$$Cu_{(s)} + 4H_3O^+{}_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(\ell)} + 2NO_{2(g)}$$

ب– ومع الحمض الممدد يتم التفاعل :

$$3Cu_{(s)} + 8H_3O^+{}_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow 3Cu^{2+}{}_{(aq)} + 12H_2O_{(\ell)} + 2NO_{(g)}$$

أخيراً فإن أربع معادن لا تتفاعل مع حمض الآزوت وهي: Pt, Au, Rh, Ir. ويرجع ذلك لأن تلك المعادن تعتبر كمعادن نبيلة.

لكن كيميائيي القرن الرابع عشر عرفوا أنه إذا مُزج حمضا الآزوت وكلور الماء بنسبة حجم واحد من (HNO_3) إلى ثلاثة حجوم من (HCl) ينتج ما

يسمّى الماء الملكي – kingly Water (أو Aqua regia) ، الذي سوف يتفاعل مع المعادن النبيلة. ويكون تفاعل البلاتين ، على سبيل المثال ، مع الماء الملكي على النحو :

$$5Pt_{(s)}+4NO_3^-{}_{(aq)}+3OCl^-{}_{(aq)}+24H_3O^+{}_{(aq)}\rightarrow5[PtCl_6]^{2-}{}_{(aq)}+2N_2+36H_2O$$

9- الأكسجين والكبريت 9. Oxygen and Sulfur

الأكسجين هو العنصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية مُمثّلاً أقل بقليل من 50% من وزنها. ويظهر الأكسجين على نحوٍ واسع في الهواء والماء وفي الكثير جداً من الفلزات. ويعتقد العلماء أن الأكسجين العنصري لم يظهر على هذا الكوكب حتى قبل حوالي 2 بليون سنة. يعتقد بأن الأكسجين تشكّل على كوكب الأرض من قبل النباتات في عملية التركيب الضوئي.

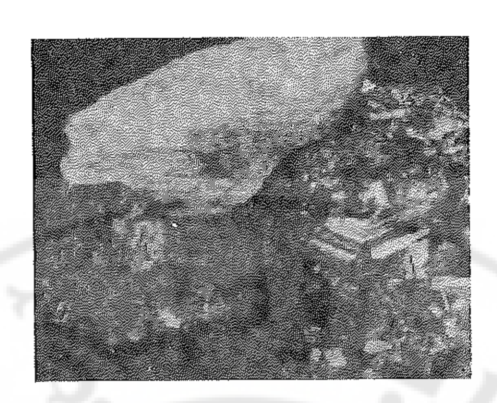
يأتي الكبريت في المرتبة 15 من حيث الوفرة في القشرة الأرضية. وقد وجد أيضاً في شكله العنصري في الطبيعة ، ولكن في ترسبات مركزة ومحددة. وعموماً ، فإنه يتواجد في شكل مركبات تحتوي الكبريت في الغاز والنفط الطبيعي وكفلزات لكباريت بعض المعادن.

يوجد الكثير من الفلزات الحاوية على الكبريت بما فيها السينابار HgS – Cinnbar والجالينا PbS – Galena وبيريت الحديد FeS_2 – Iron pyrite الذهب الخدّاع Fools Gold وهو ملح لأيون السولفيد S_2^{-2}. ويوجد الكبريت أيضاً على شكل أيون الكبريتات ، كما في الجبص $CaSO_4.2H_2O$.

وهناك أيضاً أكاسيد الكبريت SO_2 و SO_3 في الطبيعة بالدرجة الأولى كنواتج للنشاط البركاني.

ويوضح الشكل-26 بعض الفلزات الكبريتية.

الشكل-26- بعض الفلزات الحاوية على كباريت المعادن ضعيفة الانحلال في الماء.



معظم معادن المجموعات 8B و 1B و 2B ومعادن وأشباه المعادن للمجموعات من 2A وحتى 6A تتواجد في الطبيعة بشكل كباريت.

فبعض الفلزات الشائعة الحاوية على الكبريت هي بيريت الحديد الذهبي FeS_2 والغالينا الأسود PbS على الكوارتز والأوربيمنت As_2S_3.

ويستحصل على معظم الكبريت في أمريكا (حوالي 10 مليون طن في السنة) من الترسبات على طول خليج المكسيك. ويجري استخراجه أيضاً من آبار النفط أو الغاز فوق قمم ملح المياه الجوفية ، حيث يتواجد الكبريت على عمق 150 – 750 متر تحت السطح في طبقات بثخانه 30 متر.

والنظرية التي تفسّر وجود الكبريت ، هي أن الكبريت كان قد تشكّل عبر البكتريا اللاهوائية التي تقتات على الترسبات الرسوبية مثل الجبس.

9-1- تحضير الأكسجين والكبريت وخواصهما

9.1- Preparation and Properties of the Elements

يستحصل على الأكسجين النقي بتكسير (تجزأة) الهواء. ويأتي إنتاجه في المرتبة الثالثة في أمريكا. ويمكن أن يحضر الأكسجين النقي جداً في

المختبر بالتحليل الكهربائي للماء وبالتفكك المحفز لكورات المعدن مثل كلورات البوتاسيوم $KClO_3$:

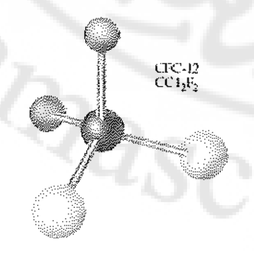
$$2KClO_{3(s)} \rightarrow 2KCl_{(s)} + 3O_{2(g)}$$

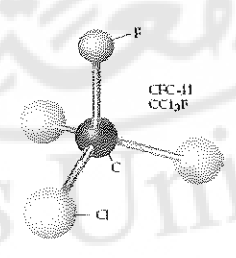
يكون الأكسجين عند حرارة وضغط الغرفة غازاً عديم اللون ، ولكن يكون أزرق شاحباً عندما يتكاثف إلى سائل عند الدرجة $-183^{o}C$ (درجة تميّعه). ويكون الأكسجين ثنائي الذرة ذا بارامغناطيسية (وتزيد نفوذيتة المغناطيسية عن الواحد) لأنه يملك إلكترونين غير متزاوجين.

الأوزون –Ozone –(O_3) هو الشكل المتآصل الثاني للأكسجين وهو أقل ثباتاً من الأكسجين الأول. وهو غاز أزرق ذو ديامغناطيسية (ضعيف النفوذية المغناطيسية) ورائحة كريهة جداً يمكن أن تكتشف في تراكيز أقل من 0.05ppm. ويُصنع الأوزون على نحوٍ ملائم بإمرار O_2 عبر أنبوب مفرّغ كهربائياً أو عبر تشعيع O_2 بالضوء فوق البنفسجي UV.

وتطلعنا الأخبار باستمرار بحقيقة أن طبقة الأوزون الواقية للأرض تُخرَّب من قبل الكيماويات مثل مركبات كلورفلورالكربون Chlorofluorocarbons (اختصاراً CFCs) مثل :

CFC–11 (ثلاثي كلور فلور الميتان –CCl_3F) وCFC–12 (ثنائي كلور ثنائي فلور الميتان –CCl_2F_2).





لعب كلور فلورالكربون ، وما يزال ، دوراً مهماً في الاقتصاد الحديث. ففي السبعينيات من القرن الماضي اكتشف كلٌّ من M. Molina و F. Rowland أن CFCs قد تستنفذ فعلياً وبشكلٍ خطير طبقة الأوزون التي تحمي جو الأرض من الإشعاعات فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية الآتية من الشمس. وهكذا فقد حُظر إنتاج مركبات CFCs اعتباراً من 1996/1/1.

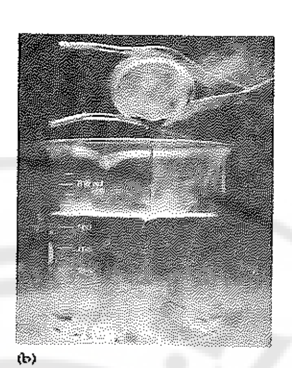
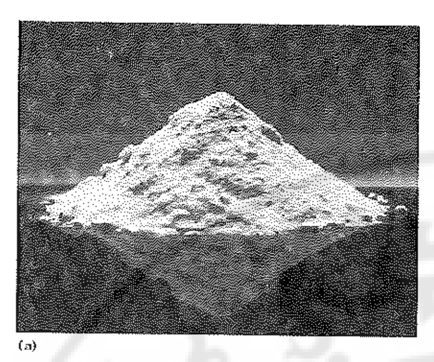
لأن CFCs والمركبات المرتبطة بها مهمة جداً اقتصادياً (في عمليات التبريد خصوصاً) فقد عملت الصناعة الكيميائية لإيجاد البديل. ولحسن الحظ اقترحت الدراسة الحديثة مركبات فلور الكربون الهيدروجينية Hydrofluorocarbons مثل CF_3CFH_2 (المدعو HCFC-134a) المصنّع باستبدال بعض ذرات H للإيتان بذرات F ؛ وهي لا تملك آثاراً بيئية ضارة كالتي تملكها مركبات CFCs، ويمكن استبدالها في أجهزة التبريد والتكييف المنزلية والصناعية ولا سيما ذات التبريد في درجات الحرارة المنخفضة جداً (القسرية : Chillers) بالإضافة إلى السيارات.

ومن الممكن أن يملك الكبريت أشكالاً متآصلة أكثر من أي عنصر آخر والشكل المتآصل الأكثر شيوعاً وثباتاً هو الشكل المعيني المستقيم (ذو ثلاثة محاور متعامدة غير متساوية) أصفر اللون والذي يتألف من جزيئات S_8 ذوات ذرات كبريت مرتبة في خاتم بشكل إكليل.

وتأخذ الأشكال المتآصلة الأقل ثباتاً خواتم ذات 6 إلى 20 ذرة كبريت. ويملك الشكل الآخر للكبريت بنية جزيئية ذات سلاسل من ذرات الكبريت ، انظر الشكل-27.

أستحصل الكبريت من الترسبات الباطنية بطريقة طوّرت عام 1900 من قبل العالم Herman Frasch.

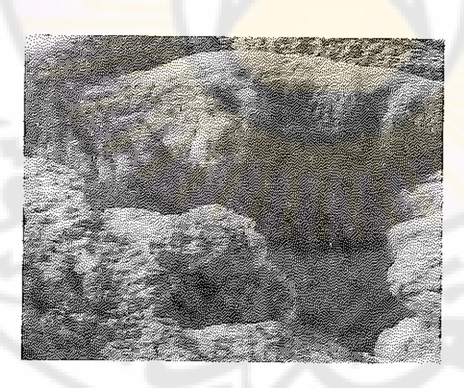
الشكل-27- الأشكال المتآصلة -Allotropes للكبريت.

(a)الكبريت أصفر في حرارة الغرفة. ويتألف من ثمان حلقات متشعّبة من ذرات الكبريت
(b) عندما يُسخّن الكبريت يتشكل سلاسل من ذرات الكبريت تدعى الكبريت اللدن.

حيث يُضخ كلٌّ من الماء المسخن للدرجة 165°C والهواء على الرسابة ، ولما كانت درجة انصهار الكبريت 113°C ، فإنه يُجبر على التدفق خارجاً على هيئة سيل رغوي يتصلب عند السطح ، انظر الشكل-28.

الشكل-28- استحصال الكبريت من الترسبات الباطنية بطريقة Frasch.



لقد أجبر الكبريت على الخروج إلى السطح بفعل النشاط البركاني وترسّب على إطار مخرج البخار.

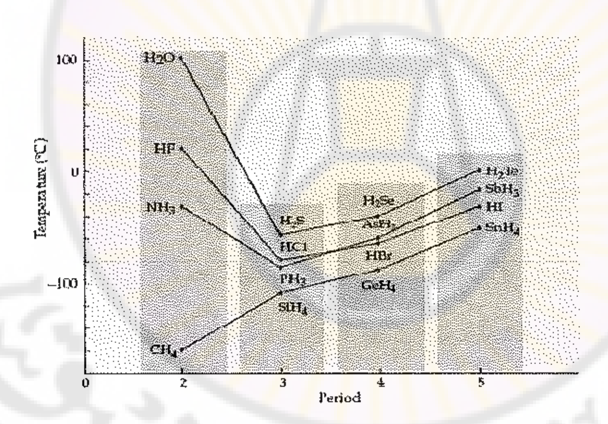
ديكون الاستخدام الأعظم للكبريت في إنتاج حمض الكبريت H_2SO_4-Sulfuric Acid المركب المنتج بكميات ضخمة في الصناعة الكيميائية.

يُستخدم في أمريكا حوالي 70% من حمض الكبريت في صناعة أسمدة السوبر فوسفات. وتستخدم كميات أقل في تحوّل الإلمينيت Ilmenite وهو فلز تيتانيوم إلى TiO_2 الذي يستخدم كصباغ أبيض في الدهان والبلاستيك والورق. ويستخدم الحمض أيضاً في صناعة الحديد ومنتجات البترول والبلميرات.

9-2- كيمياء الكبريت 9.2- The Chemistry of Sulfur

يملك كبريت الهيدروجين H_2S بنية مشابهة لبنية الماء. وعلى نحوٍ مغايرٍ للماء ، فإن كبريت الهيدروجين هو غاز في الشرطين النظاميين ، درجة انصهاره $-85.6^{o}C$ وغليانه $-60.3^{o}C$ ، بسبب الرابطة الهيدروجينية الضعيفة جداً مقارنة مع الارتباط في الماء ، انظر الشكل-29.

الشكل-29- درجات غليان بعض المركبات البسيطة الحاوية على الهيدروجين.



تصل الخطوط بين الجزيئات التي تحوي ذرات من ذات المجموعة الدورية. ويظهر تأثير الرابطة الهيدروجينية في درجات الغليان المرتفعة لكلٍ من : H_2O و HF و NH_3.

كبريت الهيدروجين غاز سام ومميت مقارنة بسيان الهيدروجين HCN ، ولكنه لحسن الحظ يملك رائحة مزعجة ويُكتشف بتراكيز أقل من 0.02ppm . ولكن

يجب أن نكون حذرين مع غاز H_2S، لأن له تأثيراً مخدراً بحيث يفقد الأنف بسرعة مقدرته على اكتشافه. ويحدث الموت بتراكيز 100ppm من غاز كبريت الهيدروجين. كما يوضح الشكل–26 ، فإن الكبريت موجود كأيون الكبريت S^{-2} بالاشتراك مع عدد من المعادن.

يجري عادة استرجاع المعادن من فلزاتها الكبريتية بتسخين أو شيّ الفلز بوجود الهواء. وتكون حصيلة هذه العملية تحول كبريت المعدن إما إلى أكسيد المعدن أو إلى المعدن ذاته ، وانطلاق الكبريت على شكل SO_2 :

$$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$$

$$PbS_{(s)} + 2PbO_{(s)} \rightarrow 3Pb_{(s)} + SO_{2(g)}$$

أو تجري عملية الأكسدة المباشرة للكبريت الحرّ على النحو التالي :

$$1/8S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_{2(g)} \ ; \ \Delta H_{rxn}^{o} = -296.8 \text{ kJ/mol}$$

ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 وثلاثي أكسيد الكبريت SO_3 هما الأكسيدان الأكثر أهمية لعنصر الكبريت. يُنتج الأكسيد الأول بكميّات مهولة باحتراق وشيّ فلزات الكبريت في الهواء ، وبشكل خاص بيريت الحديد FeS_2.

إن احتراق الكبريت في الفحم الحاوي على الكبريت أو زيت النفط (البترول) الحاوي على الكبريت مشكلة بيئية ضخمة بصورة خاصة.

ويقدّر أن حوالي 200 مليون طن من الكبريت تنطلق إلى الجو كل سنة عبر الأنشطة البشرية ، وبالدرجة الأولى على شكل SO_2 ؛ الذي يكوّن أكثر من نصف المنطلق الإجمالي من خلال جميع مصادر الكبريت الطبيعية الأخرى.

ثنائي أكسيد الكبريت غاز عديم اللون ، ذو رائحة خانقة ، وينحل في الماء بسرعة. والتفاعل الأكثر أهمية لغاز SO_2 هو أكسدته إلى SO_3 :

$$SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)} \ ; \ \Delta H_{rxn}^{o} = -98.9 \text{ kJ/mol}$$

يكون ثلاثي أكسيد الكبريت فعالاً إلى حد بعيد ويكون من الصعب التعامل معه لأنه غالباً ما يتحول بتفاعله مع الماء إلى حمض الكبريت :

$$SO_{3(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow H_2SO_{4(aq)}$$

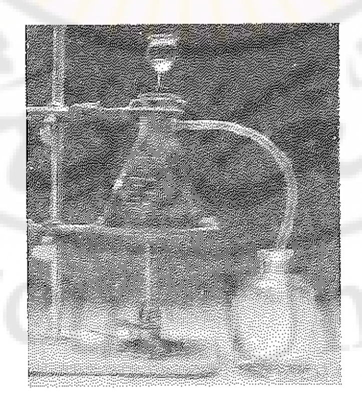
10- الكلور 10- Chlorine

يوجد الكلور في القشرة الأرضية كأيون لكلور الحديد في ماء البحر ومياه الآبار. ويأتي بالمرتبة الحادية عشرة من حيث وفرته ، وهو الهالوجين الأكثر وفرة. ويصنع الكلور اليوم بكميات ضخمة بطريقة التحليل الكهربائي للمياه الملحية ، حيث يأتي بالمرتبة الثامنة بين المركبات الكيميائية الصناعية. ويُستخدم حوالي 70% من الكلور المصنّع لإنتاج مركبات عضوية بما فيها كلور الفينيل الذي يُحوّل بعد ذلك إلى كلور متعدد الفينيل (PVC) وهي مادة بلاستيكية تستعمل في الكثير من السلع الاستهلاكية.

حُضّر غاز الكلور الأصفر المخضر لأول مرة من قبل الكيميائي السويدي K. W Scheele عام 1774 من خلال تفاعل كلور الصوديوم NaCl مع ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ بوجود حمض الكبريت H_2SO_4 ، والذي لا يزال يستعمل إلى اليوم مصدراً مخبرياً لغاز Cl_2 ، انظر الشكل-30.

$$2NaCl_{(s)}+2H_2SO_{4(aq)}+MnO_{2(s)} \rightarrow Na_2SO_{4(aq)}+MnSO_{4(aq)}+2H_2O+ Cl_2$$

الشكل-30- يُحضّر الكلور بأكسدة أيون الكلور باستخدام عامل أكسدة قوي.



تنجز في هذا التفاعل أكسدة NaCl باستخدام ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ بوجود حمض الكبريت H_2SO_4. ويقرقر الغاز الناتج في الماء.

من أول الصفات التي تعرّف عليها شيل- Scheele لغاز Cl_2 كانت مقدرته في تبيض الأقمشة والورق. بعد ذلك عرفت مقدرته على الفعل كمطهّرٍ (معقم) للماء. ويستهلك اليوم هذان الاستخدامان حوالي 20% من غاز الكلور المنتج.

10-1- مركبات الكلور 10.1- Chlorine Compounds

10-1-1- كلور الهيدروجين 10.1.1- Hydrogen Chloride

يبلغ كلور الهيدروجين، على شكل حمض كلور الهيدروجين ، المرتبة السادسة والعشرين من بين المركبات الكيميائية الصناعية.

ويمكن أن يحضّر هذا الغاز HCl بتفاعل الهيدروجين مع الكلور، لكن هذا التفاعل سريع وناشر للحرارة ويصعب السيطرة عليه أو ضبطه.

تقوم الطريقة المخبرية التقليدية لتصنيع كميات كبيرة من HCl على تفاعل NaCl مع حمض الكبريت :

$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)}$$

ويملك كلور الهيدروجين الغازي رائحة حادة مزعجة ويسبب الحكة. وهو ينحل في الماء ليعطي حمض كلور الهيدروجين القوي. يتفاعل HCl الغازي مع المعادن وأكاسيد المعادن وهيدريدات المعادن ليعطي كلور المعدن والهيدروجين أو الماء ، بحسب المادة المتفاعلة :

$$Mg_{(s)} + 2HCl_{(g)} \rightarrow MgCl_{2(s)} + H_{2(g)}$$

$$ZnO_{(s)} + 2HCl_{(g)} \rightarrow ZnCl_{2(s)} + H_2O_{(g)}$$

$$NaH_{(s)} + HCl_{(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} + H_{2(g)}$$

10.1.2- Oxoacids of Chlorine أوكسو حموض الكلور -2-1-10

تتراوح أوكسو حموض الكلور من HOCl ، الذي يأخذ فيه الكلور رقم الأكسدة 1+ ، إلى $HClO_4$ ويكون فيه عدد أكسدة الكلور مساوياً إلى رقم فصيلته 7+ ؛ وتكون جميعها عوامل أكسدة قوية ، انظر الجدول-6.

الجدول-6- حموض الأوكسو.

الحمض	اسمه	أنيونه	اسمه
HOCl	حمض تحت الكلور	OCl^-	تحت (هيبو) كلوريت
HOClO	حمض الكلور	ClO_2^-	كلوريت
$HOClO_2$	حمض كلورات	ClO_3^-	كلورات
$HOClO_3$	حمض فوق كلورات	ClO_4^-	فوق كلورات

يتكوّن حمض تحت الكلور(حمض الكلوري) HOCl عندما ينحل الكلور في الماء ، وكان قد اكتشف قبل أكثر من قرنين في تجارب جديّة على الكلور.

ويتم في هذا التفاعل أكسدة جزء من الكلور إلى أيون الهيبوكلور (تحت الكلور) ويرجع الجزء الآخر إلى أيون الكلور :

$$Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + HOCl_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

يتواجد كلٌ من الكلور وأيون الكلور وحمض الكلوري في حالة توازن. ويفضل Cl_2 درجة PH منخفضة في حين تفضل المنتجات درجة PH مرتفعة.

وإذا ما أضيف الغاز إلى ماءات الصوديوم المائية الباردة- NaOH ، بدلاً من حلّ Cl_2 في الماء النقي ، فإنه يتكوّن أيون هيبوكلوريد وأيون الكلور :

$$Cl_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \leftrightarrow OCl^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

يكون المحلول القلوي الناتج مبيضاً سائلاً يستخدم في غسيل ملابس البيت.

نلاحظ أن معادلة التفاعل تحمل تشابهاً قريباً من المعادلة لتفاعل غاز Cl_2 مع الماء. ولكن بالشروط الأساسية فإن التوازن يغير اتجاهه بعيداً نحو اليمين. ويكون فعل التبييض لهذا المحلول نتيجة لمقدرة الأكسدة للأيون OCl^-.

فمعظم الأصبغة هي مركبات عضوية ملّونة ويستطيع أيون الهيبوكلوريد أن تؤكسد الصباغ إلى منتجات عديمة اللون.

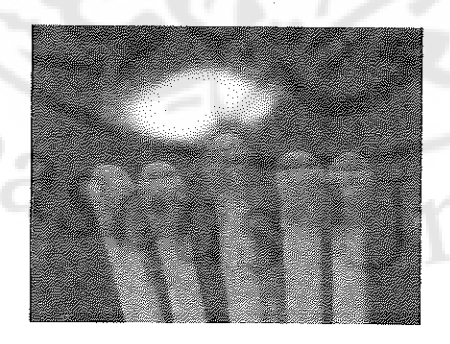
ولدى استخدام هيدروكسيد الكالسيوم من أجل هذا التفاعل بدلاً من هيدروكسيد الصوديوم يكون الناتج هو $Ca(OCl)_2$ الصلب. وهذا المركب سهل الحصول عليه ويعطي بتفككه غاز الكلور الذي يباع من أجل تعقيم برك السباحة.

وعندما يُسخن المحلول الأساسي لأيون الهيبوكلوريد فإن أيون سالبة إضافية تنجم عن التفاعل مشكّلة أيون الكلورات وأيون الكلور :

$$3OCl^-_{(aq)} \longrightarrow ClO_3^-{}_{(aq)} + 2Cl_{(aq)}$$

تصنّع كلورات الصوديوم وكلورات البوتاسوم من خلال هذا التفاعل بكميات كبيرة. على سبيل المثال ، فإن ملح الصوديوم (NaCl) يرجع إلى ClO_2 الذي يستخدم من أجل تبيض عجينة الورق. ويحوّل بعض كلورات الصوديوم $NaClO_3$ أيضاً إلى كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ ، وهو المؤكسِد المفضل في الألعاب النارية وهو مكوّن آمن في صناعة أعواد الكبريت، الشكل-31.

الشكل-31- تركيب عود الثقاب.



يحوي رأس عود الثقاب على أشياء كثيرة من بينها P_4S_3 وعامل مؤكسد وكلورات البوتاسيوم. وتحتوي عيدان الثقاب الآمنة في رأسها على %(5–3) S و $KClO_3$ %(55–45) والفوسفور الأحمر على الشريط المستخدم لحك عود الثقاب لإشتعاله ، انظر الشكل–31.

10–1–3– البيركلورات (فوق الكلورات) 10.1.3- Perchlorates

البيركلورات أملاح تحتوي على الأيون ClO_4^- ، وهي مركبات الأوكسو كلور الأكثر استقراراً.

ورغم ذلك فإنها تبقى مؤكسدات قوية. فحمض البيركلورات $HClO_4$ النقي هو سائل عديم اللون وينفجر إذا تعرّض للصدم أو الرّج. وهو يؤكسد المواد العضوية على نحوٍ منفجر كما يؤكسد بسرعة كلاً من الفضة والذهب. لكن المحاليل المائية الممددة لهذا الحمض تكون أكثر أماناً في التعامل لأنها تملك قوة أكسدة أقل.

توجد أملاح البيركلورات لمعظم المعادن. ورغم أن الكثير منها ثابت نسبياً ، إلا أن بعضها يكون خطراً على نحوٍ غير متوقع. ويجب أن يراعى الحرص والعناية الفائقة لدى إجراء التفاعل مع أي ملح بيروكلورات. على سبيل المثال، فإن بيركلورات الأمونيوم ينفجر مندفعاً إلى لهب إذا ما سخن فوق الدرجة : 200^oC

$$2NH_4ClO_{4(s)} \rightarrow N_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2O_{2(g)} + 4H_2O_{(g)}$$

يستخدم ملح بيركلورات الأمونيوم هذا في الصواريخ الداعمة لمركبات الفضاء، لامتلاكه خاصية المؤكسد.

فالوقود الصلب الدافع في الصواريخ يكون على الأغلب من NH_4ClO_4 والباقي هو عامل مرجع ومسحوق الألمنيوم. وتحتاج كل سفينة فضاء تنطلق إلى 750 طن من بيروكلورات الأمونيوم ؛ ويحوّل أكثر من نصف بيركلورات الصوديوم المصنعة حالياً إلى ملح أمونيوم. والعمل الذي يتمّ من أجل ذلك ، هو تفاعل استبدال يتصف بأن بيركلورات الأمونيوم تكون أقل انحلالاً في الماء من بيركلورات الصوديوم :

$$NaClO_{4(aq)} + NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + NH_4ClO_{4(s)}$$

الفصل الرابع عشر : العناصر الانتقالية

Chapter-14: The Transition Elements

1. Introduction — 1- تمهيد

تؤلف العناصر الانتقالية ، وهي الكتلة الكبيرة للعناصر في الجزء المركزي للجدول الدوري ، جسراً بين عناصر الكتلة- s على اليسار ومعادن الكتلة- p وأشباه المعادن (metalloids) واللامعادن على اليمين ، الشكل-1.

الشكل-1- الجدول الدوري الذي يوضح العناصر الانتقالية ذات الكتلة d (باللون الأحمر) ، بالإضافة إلى عناصر اللانتانيدات (باللون الأزرق) وعناصر الأكتينيدات (باللون الأصفر).

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	†Ac															

*Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
†Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

تدعى السطور الثلاثة الأولى لهذه العناصر :

(Sc ← Zn , Y ← Cd , La ← Hg) بالعناصر الانتقالية أو المعادن الانتقالية ويُشار لها كعناصر الكتلة – d ، لأن تواجدها في الجدول الدوري يتفق مع ملء المدارات – d.

هناك مجموعتان فرعيتان محتواتان في هذه المجموعة من العناصر تدعيان

أحياناً بالعناصر الانتقالية الداخلية ، وهذه العناصر هي اللانتانيدات التي تتواجد بين La , Hf وعناصر الأكتينيدات التي تتواجد بين Ac والعنصر 104 ؟! ولأن هاتين المجموعتين الفرعيتين تنشآن عندما تمتلئ المدارات- f ، فهما تدعيان بعناصر الكتلة f.

ويكون الاهتمام الأولي في هذا الفصل على عناصر الكتلة d ، وسوف نركّز ضمن المجموعة بشكل رئيسٍ على عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وهي مجموعة العناصر من السكانديوم Sc حتى الزنك Zn.

2- خواص العناصر الانتقالية

2. Properties Of The Transition Elements

تتضمن عناصر الكتلة- d المعدن الأكثر شيوعاً والمستخدمة في تكوين وصناعة المعادن التي تقيّم من أجل جمالها (البلاتين والذهب والفضة) ، والمعادن المستعملة في صك النقود المعدنية (النيكل-Ni والنحاس-Cu) والمعادن المستعملة في التكنولوجيا المعاصرة (التيتانيوم-Ti).

عُرفت معادن كلٍ من : النحاس-Cu والفضة-Ag والذهب-Au والحديد-Fe وقد استخدمت في الحضارات المبكّرة القديمة.

وتحتوي هذه المجموعة على العناصر الأكثف (أي العناصر المعروفة بالكثافة الأعلى) كما في : الأوسميوم-Os ، إذ تبلغ كثافته $22.49\ g/cm^3$ ؛ والإيريديوم-Ir ذا الكثافة $22.41\ g/cm^3$. وكذلك فإنها تحتوي المعادن ذوات درجات الانصهار الأعلى والأدنى ؛ فالتنغستين-W تبلغ درجة انصهاره $3410^{\circ}C$ ، بينما تبلغ درجة انصهار الزئبق $-38.9^{\circ}C$. وهي تضم واحداً من عنصرين مشعّين ذوي العدد الذري الأقل من 83 (التكينسيوم-Tc عدده الذري43 والبروميثيوم - Pm ذي العدد الذري 61 والموجود في الكتلة f).

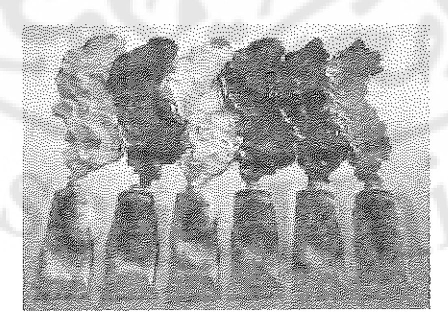
تكون عناصر الكتلة d مهمة بصورة خاصة في العضويات الحيّة ، على سبيل المثال ، الكوبالت Co هو العنصر المهم جداً في الفيتامين – B12 وهو المركب الذي يعمل كحفاز في استقلاب الكربوهيدرات والدسم والبروتينات.

الهيموغلوبين (خضاب الدم) والميوغلوبين، وهما مركبان يدخلان في عمليات الأكسدة والإرجاع البيوكيميائية ، يحتويان الموليبدينيوم Mb والحديد Fe سويّة مع الكبريت S ويشكّلون الجزء المتفاعل للنتروجيناس Nitrogenase ، وهو حفاز بيولوجي يُستخدم لتثبيت الآزوت بالخلية الحية ليحوّل الآزوت الجوي إلى النشادر. النحاس Cu والزنك Zn مهمّان في حفازات بيولوجية أخرى.

يظهر أيضاً بعض "الممثلين السيئين" في مجموعة العناصر هذه ، فالزئبق على سبيل المثال هو سامّ ومهدد للبيئة. كما أن عدداً من المعادن الأخرى تكون سامة أيضاً ، وبالتالي فإن التخلص من مخلفات المعادن الثقيلة كالرصاص-Pb يكوّن عموماً مشكلة مهمة وخطيرة.

يكون الكثير من مركبات المعادن الانتقالية ملّوناً بدرجة عالية مما يجعلها مفيدة كملّونات في الدهانات والأصبغة. فأزرق بروسيا Prussian blue – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ عامل التزريق في هندسة الدهان الأزرق. والملّون الشائع (أصفر الكادميوم الفني) الذي يحتوي كبريت الكادميوم CdS ، والملّون في معظم الدهانات البيضاء هو أكسيد التيتانيوم (الخماسي) ، انظر الشكل-2.

الشكل-2- تحتوي الأصبغة الملوّنة عادة على مركبات للعناصر الانتقالية.



فوجود Cr_2O_3 يعطي اللون الأخضر ووجود TiO_2 يعطي الأبيض ووجود ZnO يعطي الأرجواني ووجود $Mn_3(PO_4)_2$ يعطي الأزرق وتعطي أكاسيد الكوبالت والألمينيوم والحديد الغرة الصفراء (Fe_2O_3). إن الصباغ الأصفر يعود لمركب الكادميوم.

يسبب وجود أيونات المعادن الانتقالية في السيليكات البلورية أو الألومينا للمادة المعنية التحوّل إلى حجر كريم. فالحديد الثنائي هو السبب في اللون الأصفر لليمون بينما يسبب الكروم الثلاثي اللون الأحمر للروبين كما يوضّح الشكل-3.

الشكل-3- يصنّع الزجاج الملوّن بإضافة كميات صغيرة من أكاسيد المعادن إلى الزجاج النقي.

يحتوي الزجاج الأزرق عادة على أكسيد الكوبالت الثنائي ، بينما تعطي أكاسيد النحاس أو الكروم الزجاج لونه الأخضر في حين تعطي أكاسيد النيكل أو الكوبالت اللون الأرجواني ؛ أما أكاسيد النحاس أو السيلينيوم فتعطي اللون الأحمر. ويعزى اللون الأخضر المتقزّح (المتغيّر) إلى أكسيد اليورانيوم.

يُصنّع الزجاج الأزرق بإضافة مقدار صغير من ملوّن الزجاج ، على سبيل المثال ، يصنع الزجاج الأخضر بإضافة Cr_2O_3. تأخذ أحياناً ألواح زجاج النوافذ القديمة اللون الأرجواني طيلة الوقت نتيجة لأكسدة آثار أيون المنغنيز الثنائي Mn^{2-} الموجودة في الزجاج إلى أيون البرمنغنات MnO^-_4.

وبما أن العناصر الانتقالية هي معادن فإننا يمكن أن نتنبأ بخواصها النموذجية التي تملكها المعادن. ويمكن التوقع بأن تكون معظم العناصر الانتقالية صلبة وذات درجات انصهار وغليان مرتفعة نسبياً ، وتملك بريقاً معدنياً ، وتكون أيضاً ناقلة جيدة للحرارة والكهرباء. وتخضع هذه المعادن عادة إلى تفاعلات الأكسدة ، حيث نتوقع تشكل مركبات أيونية لتكون ذات سلوك أنموذجي.

ولكن يمكننا أن نتوقع أيضاً بعض الاختلافات ، فالزئبق-Hg على سبيل المثال هو سائل في حين تكون باقي العناصر الانتقالية صلبة. في حين أن أكسدة الحديد-Fe معروفة جداً ، وهي المشكلة التي نبذل قصارى جهدنا لتجنبها فإن الفضة-Ag والذهب-Au يُستخدمان في النقود المعدنية والمجوهرات لأنهما في أغلب الأحيان أقل أكسدة نسبياً ، وغالباً ما تكون منتجات أكسدة النحاس-Cu ذات أهمية وقيمة جمالية.

2.1- Electron Configurations 2-1- التوزّع الالكتروني

لأن السلوك الكيميائي لعنصر مرتبط ببنيته الالكترونية ، فإنه من الضروري أن نعلم التوزع الالكتروني لعناصر الكتلة – d وشوارادها الشائعة. تذكر أن التوزع الإلكتروني لهذه المعادن يملك الصيغة العامة : nS^a (n-1) d^b [لبّ غاز خامل] ، حيث أن إلكترونات التكافؤ للعناصر الانتقالية تقيم في الطبقات الفرعية nS و d (n-1) انظر الجدول-1.

الجدول-1- التوزع الإلكتروني للعناصر الانتقالية من الكالسيوم حتى الزنك.

		3d	4s
Ca	$[Ar]4s^2$	□ □ □ □ □	↑↓
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	↑ □ □ □ □	↑↓
Ti	$[Ar]3d^24s^2$	↑ ↑ □ □ □	↑↓
V	$[Ar]3d^34s^2$	↑ ↑ ↑ □ □	↑↓
Cr*	$[Ar]3d^54s^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑
Mn	$[Ar]3d^54s^2$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Fe	$[Ar]3d^64s^2$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Co	$[Ar]3d^74s^2$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓
Ni	$[Ar]3d^84s^2$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓
Cu*	$[Ar]3d^{10}4s^1$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑
Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓

*These configurations do not follow the "n + ℓ" rule.

تعطي أكسدة هذه العناصر أيونات موجبة ، حيث تفقد جميع الكترونات-s ، وفي بعض الحالات فإنه يفقد أيضاً إلكتروناً أو أكثر من الالكترونات- d ؛ وتملك الأيونات الناتجة توزعاً الكترونياً : $(n-1)d^x$ [لبّ غاز خامل].

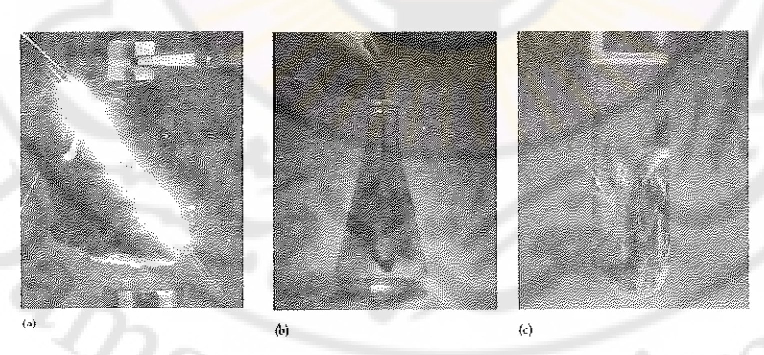
وعلى نقيض الأيونات المتشكّلة من عناصر الفصائل الرئيسة ، فإن أيونات المعادن الانتقالية لا تملك توزع الغاز الخامل. وعموماً فإن مركباتها تملك إلكترونات غير متزاوجة (عزباء) مؤدية بذلك إلى سلوك بارامغناطيسية.

2-2- أعداد الأكسدة للعناصر الانتقالية

2.2- Oxidation Numbers of The Transition Elements

تلاحظ أعداد الأكسدة +2 و +3 على نحوٍ شائع في مركبات السلسلة الانتقالية الأولى. وكأمثلة على تفاعلات أكسدة المعادن الانتقالية تتضمن أعداد الأكسدة تلك التي مع الأكسجين لتشكّل أكاسيد المعادن ، ومع الهالوجينات لتشكّل هاليدات المعادن ومع الحموض المائية لتشكل أيون المعدن المائية ، انظر الشكل-4 ، والجدول-2.

الشكل-4- تفاعلات نموذجية لمعادن انتقالية.



تتفاعل معظم المعادن مع : الأوكسجين والهالوجينات والحموض بشروط مناسبة.
(a) هنا يتفاعل صوف الفولاذ مع O_2 ؛ (b) وكذلك يتفاعل سلك الفولاذ مع غاز Cl_2 ؛
(c) وأيضاً تتفاعل خراطة الحديد مع حمض كلور الماء الممدد.

الجدول-2-منتجات الأكسدة وكمونات الإرجاع القياسية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.

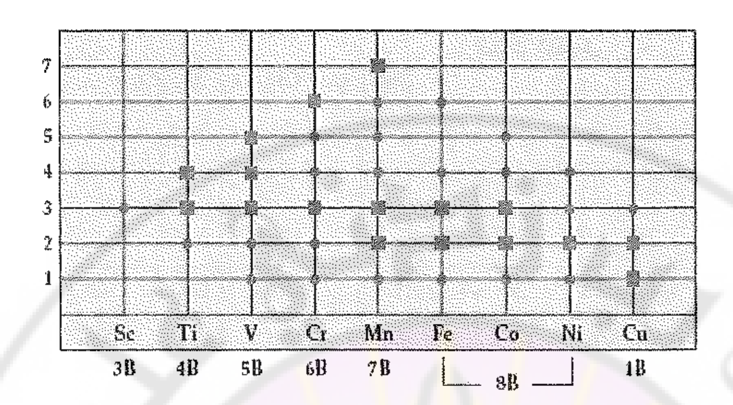
العنصر	رمزه	التفاعل مع O_2	التفاعل مع Cl_2	التفاعل مع HCl	نصف التفاعل	E°(V)
السكانديوم	SC	Sc_2O_3	$ScCl_3$	$Sc^{3+}_{(aq)}$	$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	− 2.08
التيتانيوم	Ti	TiO_2	$TiCl_4$	$Ti^{3+}_{(aq)}$	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	− 1.63
الفاناديوم	V	V_2O_5	NR	NR	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	− 1.20
الكروم	Cr	Cr_2O_3	$CrCl_3$	$Cr^{2+}_{(aq)}$	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	− 1.18
المنغنيز	Mn	Mn_3O_4	$MnCl_2$	$Mn^{2+}_{(aq)}$	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	− 0.91
الحديد	Fe	Fe_2O_3	$FeCl_3$	$Fe^{2+}_{(aq)}$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	− 0.44
الكوبالت	Co	Co_3O_4	$CoCl_2$	$Co^{2+}_{(aq)}$	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	− 0.28
النيكل	Ni	NiO	$NiCl_2$	$Ni^{2+}_{(aq)}$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	− 0.23
النحاس	Cu	CuO	$CuCl_2$	NR	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0.34
الزنك	Zn	ZnO	$ZnCl_2$	$Zn^{2+}_{(aq)}$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	− 0.76

مع الحديد مثلاً يتمّ في عمليات الأكسدة سلسلة من العمليات ؛ حيث يتغير الحديد ذو البنية الإلكترونية : $Fe: [Ar]3d^6\ 4s^2$ إلى $Fe^{2+}: [Ar]3d^6$ أو $Fe^{3+}: [Ar]3d^5$. والصدأ عملية معقدة بالفعل ، وتتطلب لتتمّ كلاً من الأوكسجين والماء ويكون الناتج هو أكسيد الحديد الثلاثي المميّه.

يتفاعل الحديد مع الكلور معطياً $FeCl_3$ الذي يتفاعل مع $H_3O_{aq}^+$ ليعطي $Fe^{2+}_{(aq)}$ و H_2 ، تذكّر أن جداول الكمونات الكهركيميائية هي مصدر مهم للمعلومات المفيدة في الأكسدة والإرجاع ، انظر الجدول-2.

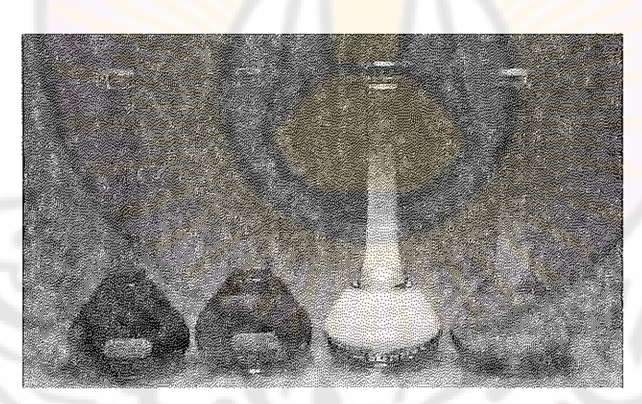
ورغم أن أغلبية مركبات العناصر ذات درجة أكسدة +2 و +3 ، فإن المجال المعروف لحالات الأكسدة المحددة أو المعروفة تكون أوسع على نحوٍ ملحوظ الشكلين-5-6.

الشكل-5- أعداد الأكسدة لعناصر الدور الرابع الانتقالية ، ماعدا الزنك. حالات الأكسدة الأكثر شيوعاً بالأحمر.



في الأمثلة السابقة لهذه الفقرة صادفنا (الكروم حالة الأكسدة +6 في $Cr_2O_7^{2-}$) و (المنغنيز حالة الأكسدة +7 في MnO_4) والفضة والنحاس كأيونات +1.

الشكل-6- بعض مركبات الكروم موضّحة بأعداد الأكسدة :



فمن أجل حالة الأكسدة +3 [في $Cr(NO_3)_3$ (بنفسجي) وفي $CrCl_3$ (أخضر)] ، ومن أجل حالة الأكسدة +6 [في K_2CrO_4 (أصفر) وفي $K_2Cr_2O_7$ (برتقالي)].

حالة الأكسدة الأكثر شيوعاً للتيتانيوم هي +4 ، انظر على سبيل المثال إلى

الفلزات الشائعة لهذا العنصر TiO_2 (الروتيل Rutile) ، $FeTiO_3$ (الإلمينيث Ilmenithe). تكون حالات الأكسدة العليا هي الأكثر شيوعاً في مركبات العناصر في السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة ؛ رغم من أن الأيونات +2 و +3 تكون أقل مصادفة. على سبيل المثال ، فإن المصادر الطبيعية الموجودة للموليبدينيوم Mo والتنغستين W هما الموليبدينيت MoS_2 (Molybdenite) والولفراميت WO_3 (Wolframite) ؛ في حين أن الفلز الأساسي للكروم هو الكروميت $FeO.Cr_2O_3$ (Chromite). إن هذا التوجه العام ينتقل عبر الكتلة f

وتشكّل اللانتانيدات عموماً أيونات ذات رقم أكسدة +3 ، في حين أن الأكتينيدات تملك عادة أرقام أكسدة أعلى مثل +4 و +5 أو 6 ؛ كما في ثلاثي أكسيد اليورانيوم UO_3 كأكسيد معروف لليورانيوم وسداسي فلور اليورانيوم UF_6 المركب المهم في تخصيب وقود اليورانيوم في المفاعلات النووية.

وهكذا فإن معظم حالات الأكسدة لعناصر اللانتانيدات هي +3 ، ولكن تصادف مركبات المعادن التي تكون فيها بعض المعادن بدرجات أكسدة +2 و +4 وحتى +6 في بعض الأحيان.

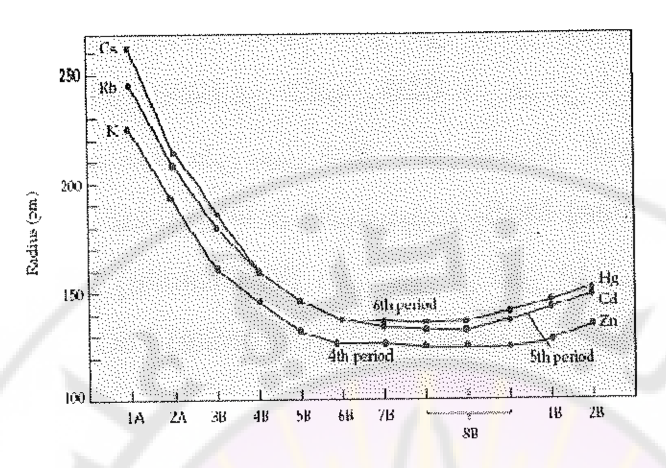
2-3- أنصاف الأقطار الذرية للمعادن الانتقالية

2.3- Metal Atom Radii

تحدد أنصاف الأقطار الذرية للمعادن الانتقالية بقياس المسافة بين المعدن والمعدن في الحالة الصلبة باستخدام تقنية انعراج أشعة اكس. ويوضح الشكل-7 أن الاختلاف في أنصاف الأقطار الذرية من أجل العناصر الأثنتي عشرة الأولى في الأدوار الرابع والخامس والسادس.

يشاهد النقصان السريع في الحجم ما بين العناصر الثلاثة الأولى في الدور.

الشكل-7- أنصاف الأقطار الذرية للمعادن الانتقالية (والكتلة -s لنفس الدور) كتابع للدور.



وعلى عكس ذلك فإن أنصاف أقطار العناصر الانتقالية تتفاوت بحدود طفيفة ، حيث تنخفض إلى الحضيض حول وسط مجموعة العناصر ثم ترتفع ببطء. ويمكن أن يُعزى هذا التفاوت إلى التوزع الالكتروني في ذرات هذه العناصر الانتقالية. فالاختلافات الأولية في التوزع الالكتروني للعناصر الانتقالية يحدث في المدارات – $(n-1)d$ التي تكون نوعاً ما أصغر من المدارات – ns. ولكن الحجم الذري الذي يُحدد بنصف قطر المدار الأبعد نحو الخارج ويكون من أجل هذه العناصر هو ns– حيث : $(n = 4 \text{ or } 5 \text{ or } 6)$.

فعندما نتقدم من اليسار نحو اليمين في الجدول الدوري يُلغى على الأغلب التأثير المتسبب عن تزايد الشحنة النووية مع تزايد عدد الالكترونات في المدارات – $(n-1)d$. ففي النصف الأول للسلسلة الانتقالية تعاني الالكترونات – ns تزايداً صغيراً في التجاذب النووي الإجمالي عبر السلسلة وتتناقص قليلاً في الحجم. ويرجع الارتفاع الصغير في نصف القطر في النصف الثاني لهذه المجموعة من العناصر إلى التزايد المستمر في التدافع إلكترون – إلكترون عندما تكتمل الطبقة الفرعية – d.

يأخذ التناقص الكلي في أنصاف الأقطار عبر الدور الرابع للمعادن الانتقالية تأثيراً يمكن ملاحظته في عناصر المجموعة الرئيسية التي تلي، انظر الجدول الدوري-1. وبدلاً من التزايد الطبيعي في الحجم هبوطاً في المجموعة الدورية نرى أن الغاليوم هو بالفعل أصغر من الألمينيوم.

إن الملاحظة المهمة التي تستنتج من الشكل-7 تكون في أن أنصاف أقطار العناصر الانتقالية في الدورين الخامس والسادس تكون متماثلة على الأغلب. والسبب في ذلك يكون في أن عناصر اللانتانيدات تتدرج في الجدول فقط قبل السلسلة الثالثة للعناصر الانتقالية. فملء المدارات - 4f خلال عناصر اللانتانيدات يصاحب انكماشاً منتظماً في الحجم (لا يتناقض مع التناقص الاجمالي للحجم عبر كل سلسلة للعناصر الانتقالية). وفي اللحظة التي تبدأ فيها المدارات - 5d بالامتلاء ثانية ، فإن أنصاف الأقطار تتناقص إلى حجم مماثل لحجم العناصر في الدور السابق. ولأن هذا يكون مثل التأثير الملحوظ ذي النتائج المهمة ، وهو يُعطى اسماً خاصاً يُدعى : انكماش اللانتانيدات.

يسري أثر انكماش اللانتانيدات بالمثل على عناصر الكتلة – p. وهكذا فإن التزايد في نصف القطر من الإنديوم In إلى الثاليوم Tl يكون أصغراً من المتوقع انظر الشكل-7.

تؤثر أنصاف الأقطار المتشابهة للمعادن الانتقالية وأيوناتها على كيميائيتها. على سبيل المثال ، فإن معادن مجموعة البلاتين (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) تشكل مركبات متشابهة. وهكذا فإنه ليس مستغرباً أن توجد الفلزات الحاوية على هذه المعادن في ذات المناطق الجيولوجية.

الجدول-3- أنصاف أقطار المجموعة 3A .

العنصر	B	Al	Ga	In	Tl
الدور	2	3	4	5	6
نصف القطر (pm)	85	143	135	167	170

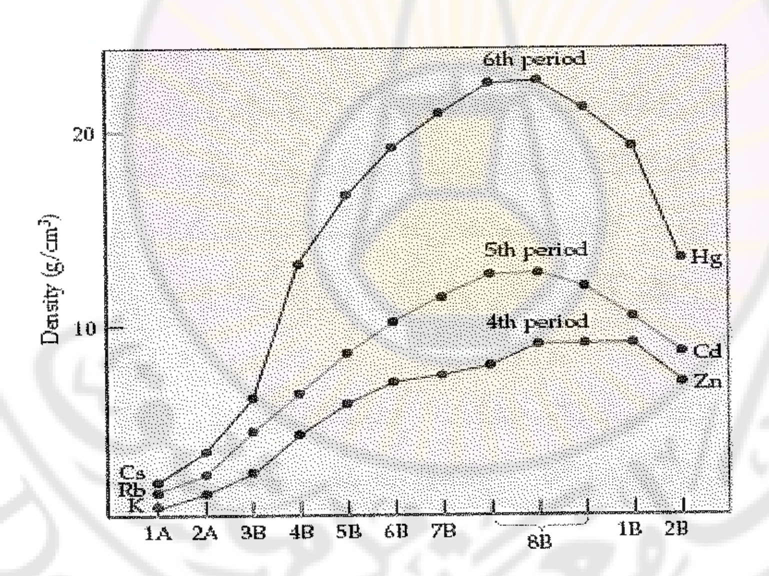
2.4- Density of Transition Metals كثافة المعادن الإنتقالية -4-2

نتيجة للتفاوت في أنصاف أقطار المعادن الانتقالية فإن كثافات المعادن تتزايد أولاً ، ومن ثم تتناقص عبر الدور الواحد ، انظر الشكل-8.

ويعكس هذا التفاوت التناقص البطيء في الكتلة الذرية والتغير في الحجم.

ورغم التغير الإجمالي في أنصاف الأقطار ما بين هذه العناصر يكون صغيراً فإن التأثير يكبر ؛ لأن الحجم يتناسب عادة مع مكعب نصف القطر : ($V=(4/3)\pi r^3$). ويكون الانكماش في اللانتانيدات هو السبب الذي يعطي العناصر في الدور السادس الكثافة الأعلى.

الشكل-8- كثافات المعادن الانتقالية (عناصر الكتلة-s السابقة) كتابع للمجموعة الدورية.



إن أنصاف الأقطار للمعادن الانتقالية في الدور السادس الصغيرة نسبياً ، والمرتبطة بحقيقة أن كتلها الذرية تكون أكبر على نحوٍ ملحوظ من نظرائها في الدور الخامس تتسبب لكثافات معادن الدور السادس في أن تكون كبيرة جداً.

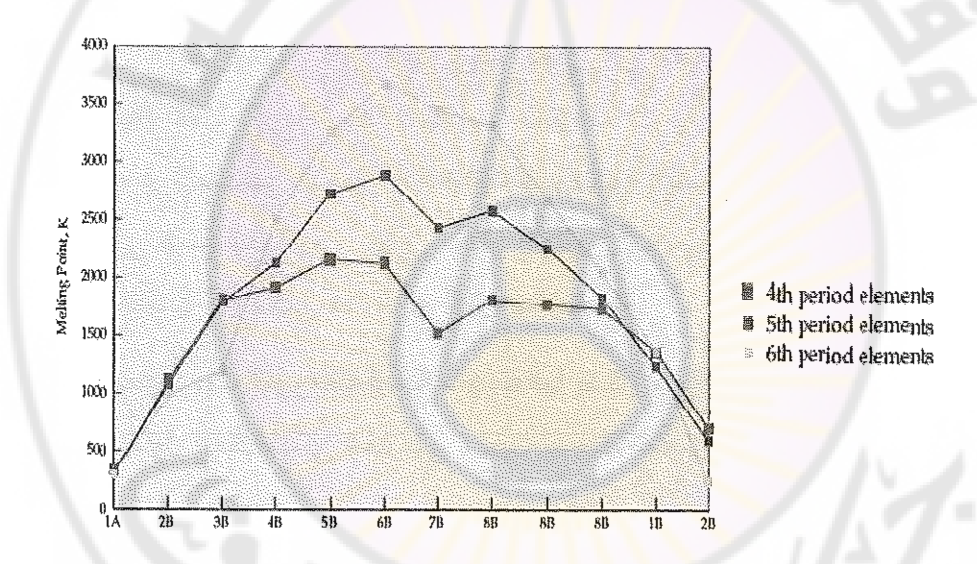
2-5 - درجة الانصهار 2.5- Melting Point

تقع المعادن ذات درجات الانصهار الأعلى في وسط كل سلسلة.

وتعكس درجة انصهار أي مادة قوى التجاذب بين الجسيمات العنصرية. في حال المعادن نحن نتعامل مع قوى التجاذب بين ذرات المعدن التي تدعى أيضاً بالرابطة المعدنية.

ومرة ثانية ، فإن التوزع الالكتروني يقدم لنا الإيضاح على ذلك. ويوضّح الاختلاف الدوري لدرجات الانصهار للعناصر الانتقالية بيانياً في الشكل-9.

الشكل-9- درجات انصهار المعادن الانتقالية كتابع للمجموعة الدورية.



فالاختلاف في درجة الانصهار يدلّ على حدوث الروابط المعدنية الأقوى عندما تكون الطبقات الفرعية-d حوالي نصف مملوءة ، وهذا يكون أيضاً للدرجة التي يقع عندها العدد الأكبر للالكترونات غير المتزاوجة في الذرات المعزولة. ويمكن الاستنتاج بأن الالكترونات-d تلعب (دوماً) دوراً هاماً في الرابطة المعدنية في المعادن الصلبة.

2.6- Magnetism 2-6- المغناطيسية

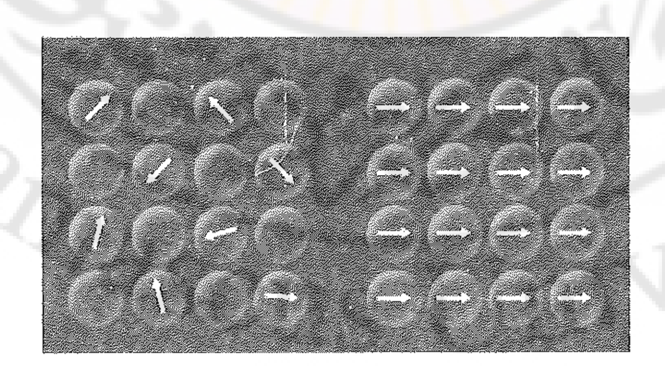
ما بين صفر وخمس إلكترونات غير متزاوجة الموجودة في المدارات- d لأيونات المعادن الانتقالية وحتى سبع إلكترونات غير متزاوجة يكون في المدارات- f لأيونات معادن اللانتانيدات والأكتينيدات في مركباتها.

وإذا ما وجد صنف إلكترونات غير متزاوجة فإنها تكون بارامغناطيسية وتنجذب بوساطة المغناطيس. وكما سنناقش في البند-5 ، فإن البارامغناطيسية لمركبات المعادن الانتقالية تكون سمة هامة يجب أن تفسّر في وصف الصنف الإلكتروني.

تذكر أن الالكترونات غير المتزاوجة يمكن أن تعمل كمغانط (قضبان مغناطيسية) تحت ذرية. وإذا تجاذبت المغانط الذرية (في معدن صلب) لمجموعة ذرات تدعى الدومين- Domain. ونتيجة لذلك فإن المغانط جميعها تتوجه إلى ذات الجهة ، و يكون مقدار التأثير المغناطيسي أكبر بكثير من البارامغناطيسية ، ويدعى هذا الأثر الفيرومغناطيسية.

تتميز المعادن ذات الفرومغناطيسية باصطفافها بشكل مغناطيسيات الالكترونات بوساطة الحقل المغناطيسي الخارجي ، حيث يُمغنط المعدن بشكل دائم.

الشكل-10- البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية.



أ- في البارامغناطيسية - Paramagnetism لا تصطف مراكز الذرات (أو الأيونات) ذات العزوم المغناطيسية ما لم تكن المادة في حقل مغناطيسي.

ب- وفي الفيرومغناطيسية - Ferromagnetism تصطف سبينات الإلكترونات غير المتزاوجة في تجمعات للذرات أو الأيونات في نفس الاتجاه.

في مثل هذه الحالة ، فإنه يمكن التخلّص من المغناطيسية يكون فقط عبر التسخين أو هزّ المعدن حتى يُعاد ترتيب دومينات السبين الإلكتروني. تكون معادن كلٍ من الحديد والنيكل والكوبالت فرومغناطيسية.

3- إنتاج المعادن الانتقالية

3. Commercial Production of Transition Metals

تتواجد معظم المعادن الانتقالية في الطبيعة على هيئة أكاسيد وكباريت وهاليدات وكربونات أو على شكل أملاح أخرى.

ويكون الكثير من الترسبات الفلزية الحاوية على المعدن ذات قيمة قليلة إما بسبب أن الرسابة تكون ذات تركيز منخفض جداً بالنسبة للمعدن المرغوب أو بسبب أن المعدن يكون صعب الفصل من شوائبه.

تُدعى الفلزات القليلة نسبياً التي يمكن أن يُستحصل منها على تلك العناصر الانتقالية على نحوٍ مُربح بالخامات ، وقد أدرجت في الجدول-4.

الجدول-4- بعض فلزات أهم المعادن الانتقالية.

المعدن	الحديد Fe	التيتانيوم Ti	النحاس Cu
فلزاته	مغناتيت Fe_3O_4	إلمنيت $FeTiO_3$	كالكوسيت Cu_2S
	هيماتيت Fe_2O_3	روتيل TiO_2	كالكوبريت $CuFeS_2$
المعدن	**الموليبدن Mo**	**الزنك Zn**	**الرصاص Pb**
فلزاته	موليبدينيت MoS_2	بلند الزنك ZnS	غالينا PbS

ويبيّن الجدول-11 الدوري التالي مصادر العناصر الانتقالية.

توجد المعادن الانتقالية حرة أو على شكل أكاسيد أو كباريت. وتوجد اللانتانيدات على الأغلب على شكل فوسفات. والأماكن الخالية في الجدول من أجل العناصر التي لا توجد في الطبيعة مثل : (التكنيسيوم Tc تحت المنغنيز Mn والبولونيوم Po تحت التلوريوم والأستاتين At تحت اليود I).

الشكل-11- مصادر العناصر الانتقالية بحسب الجدول الدوري.

																H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			Rn

Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Key

Sulfides | Oxides | Can occur uncombined | Halide salts | Phosphates | Silicates | C from coal, B from borax | Carbonates

قليل جداً من الخامات يكون مواداً نقية كيميائياً. وهي عادة مزائج لفلزات مرغوبة وكميات كبيرة من الشوائب كالرمل والصلصال تدعى بالغث (الغانغ-gangue). ونتيجة لذلك فإن المرحلة الرئيسية في الحصول على المعدن المطلوب يجب فصل فلزاته من الغثّ. والمرحلة الرئيسية الثانية تتطلب تحويل الخام إلى معدن.

عمليتا التعدين الحراري والحلمهة هما طريقتان لإرجاع المعادن من خاماتها. وكمثال على عملية التعدين بالحرارة العالية إنتاج الحديد بالفرن العالي. أما طريقة التعدين بالحلمهة فتستعمل المحاليل المائية في درجات حرارة منخفضة نسبياً لاستخلاص المعادن كالنحاسCu والزنكZn والتنغستين W والذهب Au.

3-1- إنتاج الحديد　3.1-Iron Production

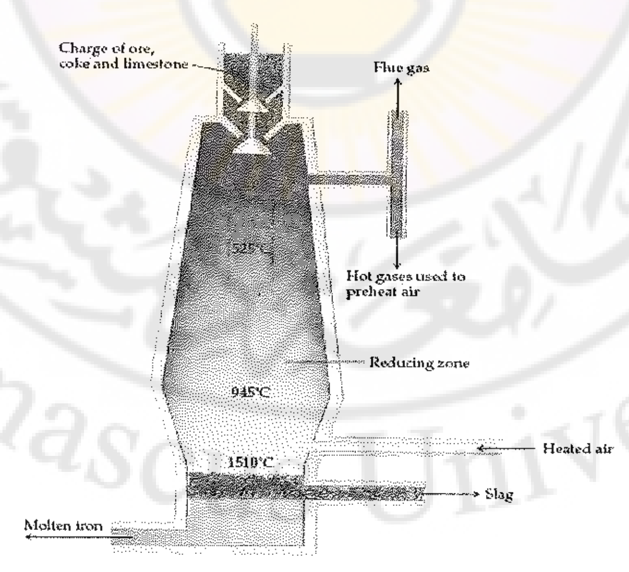
بلغ إنتاج الفولاذ عام 1993 في أمريكا وحدها 98 مليون طن و 53 مليون طن من الحديد الخام. ويتطلب إنتاج الحديد من فلزاته تفاعلات أكسدة وإرجاع تجري في الفرن العالي ، كما يوضح الشكل-12.

يُدخل فحم الكوك Coke (يُستحصل عليه بتسخين الفحم بمعزل عن الهواء) ، حيث يتسبب التسخين بدفع عددٍ من المركبات المتطايرة الممتزة على سطح الكربون مثل البنزن والأمونيا تاركة الكربون نقياً (تقريباً) والحجر الجيري Limestone $CaCO_3$ من أسفل الفرن ثم يُنفخ تيار من الهواء الساخن.

وبذلك يحترق الفحم بشدة الحرارة العالية ؛ التي تكون عند القعر حوالي $2000^{\circ}C$ ، وتصل عند سطح الفرن إلى $200^{\circ}C$. وتضبط كمية الأكسجين بحيث يكون أحادي أكسيد الكربون هو المنتج الرئيسي :

$$2C_{(S)}\ (cock) + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} + \Delta$$

الشكل-12- فرن الصهر (الفرن العالي) لإرجاع فلزات الحديد إلى الحديد.



تملك الأفران الحديثة أرضية بقطر 14m ويمكنها إنتاج أكثر من 10^4 ton حديد في اليوم.

يُساهم كلا الكربون وأحادي أكسيد الكربون في إرجاع أكسيد الحديد الثلاثي لإعطاء المعدن غير النقي :

$$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \rightarrow 2Fe_{(l)} + 3CO_{2(g)}$$

$$Fe_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow 2Fe_{(l)} + 3CO_{(g)}$$

يُرجَع الكثير من ثنائي أكسيد الكربون CO_2 ذاته المتشكل في عملية الإرجاع (ومن تسخين الحجر الجيري) بتماسه مع الفحم غير المحترق ويعطي المزيد من العامل المرجع (CO) :

$$CO_{2(g)} + C_{(S)} \rightarrow 2CO_{(g)}$$

ويسيل الحديد المنصهر نحو الأسفل ومن ثمّ يُجمّع عند قعر الفرن حيث يمكن أن يُخرج من خلال صنبور نحو الخارج. وعندما يُبّرد فإن الحديد المشوب يدعى بالحديد الصب cast iron (حديد الزهر pig iron).

وتكون المادة الناتجة هشة وقابلة للكسر وقاسية ، وهي خواص غير محبّذة (أو مرغوبة نوعاً ما) من أجل معظم الاستخدامات ، وذلك لاحتواء الحديد على مقدار صغير من الشوائب كالكربون العنصري والفوسفور والكبريت.

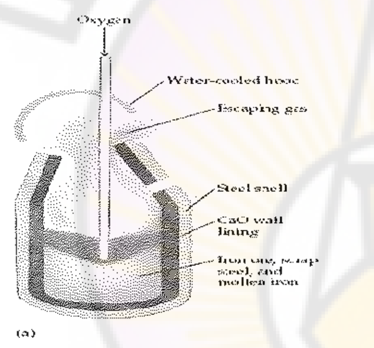
تحوي خامات الحديد عموماً على فلزات السيليكات وثنائي أكسيد السيليكون. ويتفاعل الكلس الحجري المتشكّل من الحجر الجيري المضاف ، مع هذه المواد ليعطي سيليكات الكالسيوم التي تنصهر عند درجة حرارة الفرن العالي :

$$SiO_{2(s)} + CaO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} CaSiO_{3(l)}$$

وهذا هو تفاعل حمض–أساس لأن CaO هو أكسيد أساسي و SiO_2 هو أكسيد حمضي. تطفو سيليكات الكالسيوم الأقل كثافة من الحديد المصهور فوق الحديد

مشكلة طبقة مفصولة. أكاسيد أخرى لامعدنية يمكن أن تكون موجودة وتنحل في هذه الطبقة ويدعى المزيج بالخبث – slag. وعند السطح البيني أو الحدود ما بين الحديد المنصهر والخبث تتجه الشوائب لتتحرك نحو طبقة الخبث بينما تتجه العناصر للتركّز في الحديد. وتُزال طبقة الخبث الطافية بسهولة ويُخلّص الحديد من الكثير من الشوائب الأصلية. ينقّى زهر الحديد (الحديد الصب) غير النقي الآتي من أسفل الفرن العالي بإزالة الشوائب اللامعدنية. ويمكن أن يستخدم العديد من التقنيات لذلك ، ولكن التقنية المستخدمة مؤخراً والأكثر أهمية هي فرن الأوكسجين الأساسي (BOF) كما يتبيّن في الشكل-13.

الشكل-13- فرن الأوكسجين الأساسي.





أ- يصنّع الفولاذ بنفخ الأوكسجين عبر الفرن المشحون بالخردة والحديد المصهور الآتي من الفرن العالي. وتعيّن الكميات المقيسة للعناصر المسموح بها الحديد المحدد المنتج.

ب- الفولاذ المصهور المنتج من فرن الأوكسجين الأساسي.

يُنفخ الأكسجين في الفرن إلى الحديد الصب المصهور ليؤكسد الحديد الصب المصهور الذي يؤكسد بدوره الفسفور والكبريت ومعظم الكربون الزائد :

$$P_{4(S)} + 5O_{2(g)} \rightarrow P_4O_{10(g)}$$

$$S_{8(S)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 8SO_{2(g)}$$

$$C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

والأكاسيد المتشكلة إما أن تنطلق كغازات أو تتفاعل مع أكاسيد أساسية مثل CaO الذي يضاف أو يستخدم لتبطين الجدران الداخلية للفرن. فعلى سبيل المثال يتفاعل P_4O_{10} :

$$P_4O_{10\,(g)} + 6CaO_{(S)} \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_{2\,(l)}$$

وتشكّل هذه الأملاح طبقة طافية من الخبث الذي يتدفق ليخلّص طبقة الحديد المنصهر من الشوائب. يمكن أن يحتوي زهر الحديد على نسبة من الكربون تصل إلى حتى 4.5% ، و 1.7% منغنيز و 0.3% فوسفور و0.04% كبريت و15% سيليكون.

تزيل المرحلة الأخير من التنقية الكثير من الفوسفور والكبريت والسيليكون وترجع محتوى الكربون إلى 1.3%. ويكون الناتج الفولاذ الكربوني العادي.

وعلى الأغلب فإن أياً من المرونة والقساوة والمتانة وقابلية الطرق يمكن أن تنجز في الفولاذ الكربوني من خلال التبريد المناسب وإعادة التسخين (أي بإجراء عملية الإسقاء والإحماء). ولكن نواتج التشكل لهذه المادة تصدأ (تتآكل) بسهولة وتفقد خواصها عندما تسخن بشدة.

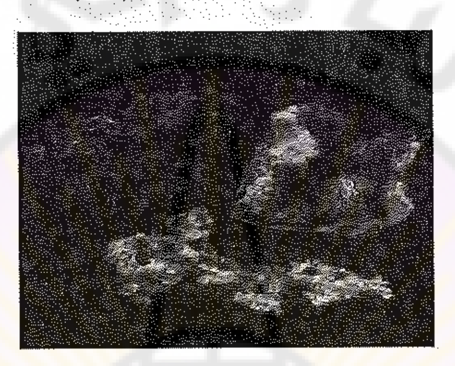
وخلال معالجة الفولاذ ، فإن معادن انتقالية أخرى كالكروم والمنغنيز والنيكل ، يمكن أن تضاف لإنتاج خلائط (أو سبائك)-Alloys تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية نوعية ، وكنوع مهم وخاص للفولاذ هو الستانلس ستيل Stainless–steel الذي يحتوي عادة بشكل نموذجي على Cr(18–20)% و Ni(8–12). تكمن أهمية وفائدة الستانلس ستيل في مقاومته للصدأ والتآكل.

والخليطة الأخرى للحديد ذات الأهمية هي ألنيكو– ف Alnico–V وهي خليطة تستخدم في مغانط مكبرات الصوت بسبب مغناطيسيتها الدائمة وتحتوي على 5 عناصر وفق النسب : Cu(3%)، Al(8%)،Ni(14%)،Co(24%)، Fe(51%).

3-2- إنتاج النحاس 3.2- Copper Production

تتضمن الخامات الحاملة للنحاس كلاً من الشاكوبيريت $CuFeS_2$ (chalcopyrite) والشالكوسيت Cu_2S (chalcocite) والكوفيليت CuS (covellite) انظر الشكل-14.

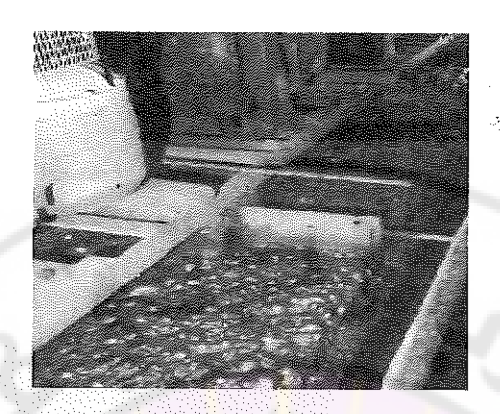
الشكل-14- النحاس الأصلي وفلزان له : الآزوريت -Azurite [$2CuCO_3.Cu(OH)_2$] ذي اللون الأزرق ، والمالاكيت -Malachite [$CuCO_3.Cu(OH)_2$] ذي اللون الأخضر.



لأن هذه الخامات تمتلك عموماً نسبة مئوية منخفضة من النحاس فإن إغناءها يكون أمراً ضرورياً ؛ ويتمّ ذلك بعملية تعرف بالتعويم. حيث يُسحق الخام بشكل ناعم أولاً ، ثم يضاف الزيت ويهيّج المزيج بماء الصابون في خزان كبير ، وفي نفس الوقت يُدخل الهواء المضغوط عبر المزيج وتحمل جسيمات كبريت النحاس المغطاة بالزيت والخفيفة إلى القمة كمزيج رغوي. ويستقر الغثّ gangue الثقيل في قاع الخزان ، ويطفو الزبد المحمّل بالنحاس على السطح ، انظر الشكل-15.

يُغنى (يُخصّب) كبريت النحاس الفلز الذي يحتوي على النحاس بعملية تعويم. تحبس الجسيمات الخفيفة الحاوية على مركب النحاس في فقاعات الصابون وتطفو على الماء. وتستقر الشوائب الثقيلة (المواد الملوّثة) في القاع.

الشكل-15- الحصول على النحاس من فلزاته.



وفي طريقة التعدين باستخدام الحرارة العالية (pyrometallurgy) للنحاس يشوى الفلز المخصّب مع هواء كافٍ لتحويل أي حديد إلى أكسيده ويتحرر CuS :

$$2CuFeS_{2(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CuS_{(s)} + 2FeO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$$

يُمزج خليط كبريت النحاس وأكسيد الحديد مع الحجر الجيري الأرضي والرمل وكمية مركزة وطازجة من فلز وتسخن بعد ذلك إلى الدرجة $1100^{O}C$.

وكما في الفرن العالي ، فإن الحجر الجيري $CaCO_3$ يتحوّل إلى الكلس الحي CaO ، ثم يتفاعل الكلس الحي وأكسيد السيليسيوم SiO_2 ليشكلا سيليكات الكالسيوم. وبشكل مشابه ، يتفاعل أكسيد الحديد مع SiO_2 ومن ثمّ فإن الخبث يكوّن فعلياً مزيجاً لسيليكات الحديد وسيليكات الكالسيوم :

$$CaO_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow CaSiO_{3(\ell)}$$

$$FeO_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow FeSiO_{3(\ell)}$$

وفي نفس الوقت فإن الزيادة من الكبريت في الخام يرجع كبريت النحاس CuS إلى كبريت النحاسي Cu_2S الذي ينصهر ويسيل إلى قعر الفرن.

ويكون الخبث الحاوي على الحديد أقل كثافة من كبريت النحاسي المصهور ومن ثمّ فإن Cu_2S والخبث يمكن أن يفصلا بسهولة.

يُسحب كبريت النحاسي Cu_2S ، المدعو مطفئ اللمعة – copper mettle ، ويُساق إلى فرن آخر (المحوّل) حيث ينفخ بالهواء. وهنا يتحوّل الكبريت إلى غاز SO_2 وينتج معدن النحاس غير النقي والذي يُنقّى مرة ثانية في فرن آخر:

$$Cu_2S_{(\ell)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Cu_{(\ell)} + SO_{2(g)}$$

في استحصال النحاس بطريقة التعدين الحراري يرافق كل طن من النحاس المنتج حوالي 1.5 طن من خبث سيليكات الحديد و 2 طن من SiO_2. ويجب أن يتم التخلص من هذه المنتجات المصاحبة ، وهذا ليس بالمهمة السهلة. وأحد الحلول للتخلص من SiO_2 يكون بتحويله إلى حمض الكبريت المنتج الرائج والمرغوب فيه. تتفادى طريقة التعدين بالإماهة (Hydrometallurgy) بعض تكاليف الطاقة ومشاكل التلوّث لطريقة التعدين بالحرارة (Pyrometallurgy).

تقوم إحدى طرق استحصال النحاس الآن في أمريكا على غسل (تصويل) أو حلّ الشوائب من الخام بمعالجة الخام بمحلول كلور النحاس وكلور الحديد :

$$CuFeS_{2(s)} + 3CuCl_{2(aq)} \rightarrow 4CuCl_{(s)} + FeCl_{2(aq)} + 2S_{(s)}$$

$$CuFeS_{2(s)} + 3FeCl_{3(aq)} \rightarrow CuCl_{(s)} + 4FeCl_{2(aq)} + 2S_{(s)}$$

يُستحصل النحاس على شكل كلور النحاسي من التفاعلين الأنفين أعلاه. ولإرجاع النحاس في المحلول يضاف NaCl الذي يتسبب في تشكل الأيون المعقدة القابلة للانحلال $[CuCl_2]^-$ بوجود زيادة من Cl^- :

$$CuCl_{(s)} + Cl_{(aq)}^- \rightarrow [CuCl_{2]}{}_{(aq)}^-$$

تكون مركبات النحاسي غير ثابتة مقارنة بمركبات النحاس (ثنائي التكافؤ) ومركبات النحاس (صفر التكافؤ) وبالتالي فإن أيون $[CuCl_2]^-$ لا يكافئ المعدن في $CuCl_2$. وبمتابعة عملية غسل هذا الأيون :

$$2[CuCl_2]_{(aq)}^- \rightarrow Cu_{(s)} + CuCl_{2(aq)} + 2Cl_{(aq)}^-$$

يُستحصل ما يقارب 10% من النحاس المنتج في أمريكا باستخدام البكتريا.

يُرذ الماء المحمّض على مخلفات مناجم النحاس التي تحتوي على مستويات منخفضة من النحاس ، وعندما يقطّر الماء نحو الأسفل عبر الصخر المتشقق فإن بكتريا الثيوباسيليوس فيرو أوكسيدافس Thiobacillus ferrooxidans تنتعش بوجود الحمض والكبريت ، وتُحلل كباريت الحديد في الصخر ويتحول الحديد الثنائي إلى حديد ثلاثي. بعد ذلك ، يؤكسِد أيون الحديد الثلاثي على التوالي أيون الكبريت في كبريت النحاس تاركاً أيون النحاس الثنائي في الماء.

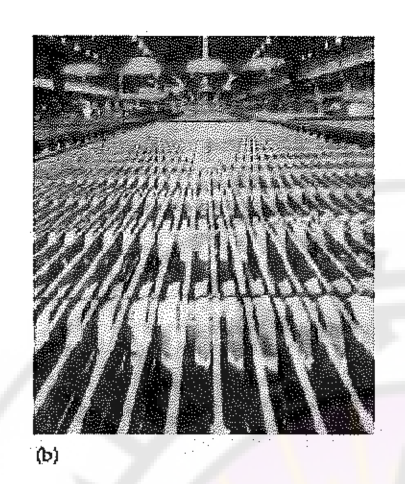
ثم يُرجَع أيون النحاس الثنائي إلى النحاس الحر عبر التفاعل مع الحديد :

$$Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$$

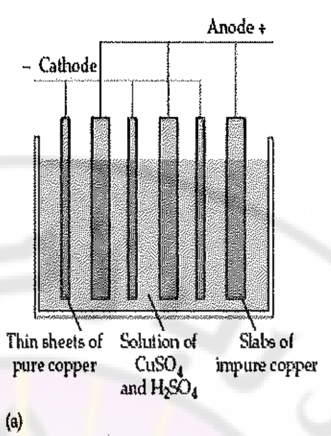
ومهما تكن الطريقة المستخدمة لاستحصال النحاس من خاماته ، فإن المرحلة الأخيرة في عملية التنقية تكون بوساطة التحليل الكهربائي. حيث تغطس الصفائح الرقيقة من معدن النحاس النقي والألواح السميكة (بلاطات) للنحاس المشوب في المحلول الحاوي على $CuSO_4$ و H_2SO_4 انظر الشكل-16.

تكوّن صفائح النحاس النقي الكاتود (القطب السالب) لخلية التحليل الكهربائي والألواح غير النقية هي الآنود (القطب الموجب). ويجري في خلية التحليل الكهربائي أكسدة النحاس الحر إلى أيونات النحاس الثنائي على الآنود (−) وإرجاع أيونات النحاس الثنائي إلى النحاس الحر النقي على الكاثود (+).

الشكل-16- تنقية النحاس بطريقة التحليل الكهربائي -Electrolysis .



(b)



(a)

أ - تشكّل بلاطات من النحاس المشوب الآنود ، ويُرسّب النحاس على الكاتود.

ب- خلايا التحليل الكهربائي من أجل تنقية النحاس.

4- المعقدات والمرتبطات 6. Complexes and Ligands

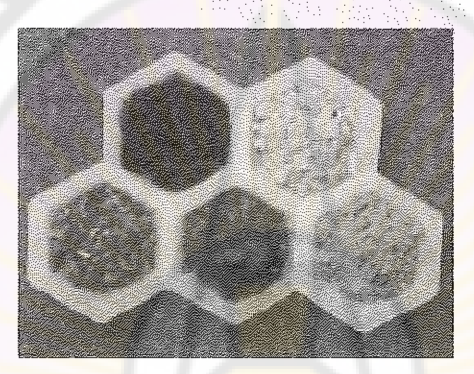
إن صيغة مثل $FeCl_2.6H_2$ تتحقق من الأمثال الاستكومترية للمركب ولكنها تخفق بإعطاء معلومات حول بنيته . وتضع الطريقة الخاطئة لكتابة الصيغة من أجل مركب تساندي ذرة المعدن أو الأيون أو الجزيئات أو الأنيونات (الأيونات السالبة) مرتبطة بشكل غير مباشر إلى المعدن داخل قوسين متوسطين [ ].

وهكذا فإنه من المفضّل فعلياً أن تكتب الصيغة من أجل هذا المركب كما $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ لتبيان أن أيون الحديد الثنائي وست جزيئات ماء تكوّن وحدة بنيوية منفردة. إن جزء الصيغة $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ داخل القوسين هو الكاتيون (الأيونات الموجبة) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. وأنيونا Cl^- ليسا بجزء من هذه الوحدة البنيوية وإنما يوجدان كأيونات متعاكسة لتوازن الشحنة في المركب الأيوني.

يدعى الصنف $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ بمعقد تساندي أو أيون معقد. ويمكن للمعقدات التساندية أن تكون كاتيونات كما في هذا المثال ، أو أنيونات مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ أو أصنافاً معتدلة انظر الشكل-8.

تدعى الجزيئات أو الأيونات الملحقة بأيون المعدن بالمرتبطات ، وتأخذ على الأقل ذرة واحدة ؛ بحيث تملك زوجاً وحيداً من الالكترونات ، ويعطي هذا الزوج الوحيد المرتبط المقدرة على الارتباط بالمعدن.

الشكل-8- مركبات تساندية.



من الأعلى : الأزرق هو $Cu(NH_3)_4SO_4.H_2O$ ، والأخضر هو $Cu[(CH_3)_2SO]_2Cl_2$ ؛ ومن الأسفل : الأخضر $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ، والأحمر $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ ، و الأصفر $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$.

ويكون الوصف التقليدي للارتباط في المعقدات التساندية في أن زوج الإلكترونات الوحيد في المرتبط يتشارك مع أيون المعدن. ونتيجة لذلك يكون المرتبط أساس لويس ، لأنه يؤنث للزوج الإلكتروني ، ويكون أيون المعدن حمض لويس.

إن الاسم التقليدي المعطى للرابطة التي تسهم شكلياً فيها إحدى الذرات بالزوج الإلكتروني هو رابطة تكافؤ تساندية ، وقد اشتق هذا المصطلح منها.

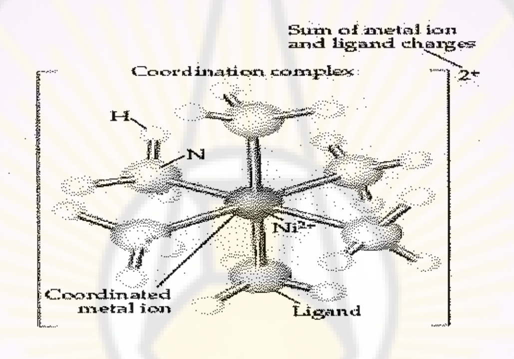
وتكوّن الرابطة بين المرتبط والمعدن تفاعلاً بينياً (حمض – أساس) لويس ، كما في الرابطة بين أيون النيكل الثنائي وجزيء النشادر :

$$Ni^{2+} + :NH_3 \rightarrow [Ni \leftarrow NH_3]^{2+}$$

ويدعى عدد المرتبطات الملحقة بالمعدن بعدد الترتيب.

تملك أيضاً المعقدات التساندية هندسة أو بنية محددة. ويملك أيون النيكل في المعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ المرسومة هنا عدد الترتيب 6 ، وتكون المرتبطات الستة في هندسة ثمانِ وجوهٍ منتظمة حول أيون المعدن المركزية ؛ انظر الشكل-9.

الشكل-9- عدد الترتيب في المعقدات التساندية



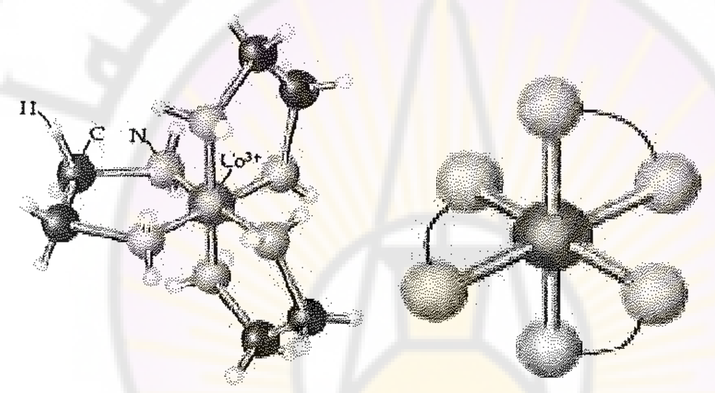
تدعى المرتبطات مثل H_2O و NH_3 مع ذرة أساس لويس واحدة فقط أحادي التشعب (أو التسنن) Monodentate وتأتي كلمة dentate من الكلمة اللاتينية dentis وتعني السن. وهكذا فإن NH_3 هو مرتبط أحادي التسنن (بسن واحد). ولكن المرتبطات الأخرى تملك أكثر من ذرة واحدة مانحة. وعندما تنفصل عدة ذرات لتقدم أساس لويس ويكون من الممكن من أجل ذرتين أو أكثر في ذات المرتبط أن إلى ذرة واحدة من المعدن.

وتدعى المرتبطات التي تحتوي على ذرتين أو أكثر مرتبطة إلى المعدن بالمرتبطات متعددة التسنن Polydentate ligand.

وكمثال لمرتبط ثنائي التسنن هو أيون إيتلين ثنائي أمين رباعي الخلات (اختصاراً $EDTA^{4-}$).

إن ثنائي أمين الاتيلين أو (2،1- ثنائي أمين الايتان : $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ والذي غالباً ما يشار إليه بشكل مختصر بـــ en) وأيون الأوكسالات (الحامضات) $C_2O_4^{2-}$ هي أمثلة للمرتبطات ثنائية التسنن ؛ انظر الشكل-10.

الشكل-10- بنية المعقد $[Co(en)_3]^{3+}$ المتشكل من ثلاثة مرتبطات Bidentat Ethylenediamine وأيون Co^{3+}



تُرسم بنى المعقدات ذوات المرتبطات ثنائية التسنن ترميزياً كما موضح على يمين الشكل.

إن السمة البنيوية المهمة للجزيء أو الأيون التي تسمح له بالعمل كمرتبط متعدد التشعب هي مقدرته على تشكيل حلقات من خمس أو ست أعضاء. يرتبط ثنائي أمين الاتيلين بالمعدن ليشكل حلقة خماسية الأعضاء مع ذرتي كربون وذرتي أزوت وأيون معدن.

تسمح البنى الحاوية على حلقات خماسية وسداسية الأعضاء للذرات أن تحقق زوايا للروابط والمسافات المتعلقة. ويوضح الشكل-11 عدة مرتبطات أخرى متعددة التشعب.

الشكل-11- بعض المرتبطات متعددة التشعّب(التسنن) الشائعة.

Bidentate ligands

carbonate ion

oxalate ion (ox^{2-})

ethylenediamine (en)

ortho-phenanthroline (phen)

Hexadentate ligand

$EDTA^{4-}$, ethylenediaminetetraacetate ion

تدعى أيضاً المرتبطات متعددة التشعب بالمرتبطات المخلبية أو الكلابية – Chelating ligands أو اختصاراً المتمخلبات Chelates. وبسبب أن رابطتين يجب أن تكسرا لتفصل مرتبطاً من المعدن ، فإن المعقدات التي تملك مرتبطات مخلبية تكون ثابتة أكثر من المعتاد.

وتكون المعقدات المتمخلبة مهمة في حياتنا اليومية. فإحدى الطرق لتنظيف الغبار خارج محركات السيارات المبرّدة بالماء وغلايات البخار على سبيل المثال ، تكون بإضافة محلول حمض الحماض.

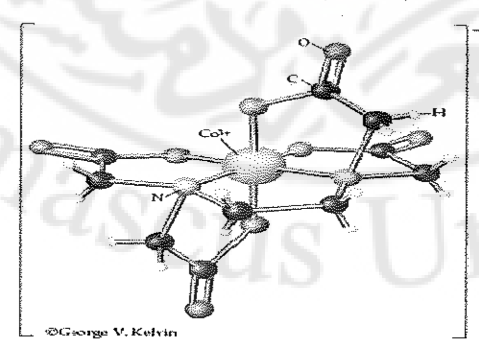
ينحل أكسيد الحديد بوجود هذا الحمض ليعطي أوكسالات (حماضات) الحديد المنحلة بالماء :

$$Fe_2O_{3(s)}+6H_2C_2O_{4(aq)}+3H_2O_{(l)} \rightarrow 2[Fe(C_2O_4)_3]^{3+}{}_{(eq)}+6H_3O^+{}_{(aq)}$$

$EDTA^{4-}$ مرتبط مخلبي ممتاز وهو يدمج ويربط الأيونات المعدنية بشدة وصلابة. وكثيراً ما يضاف على سبيل المثال إلى توابل صلصة السلطة التجارية ليزيل أثار أيونات المعادن من المحلول ، لأن أيونات هذه المعادن يمكن ، إن لم تزل ، أن تعمل كحفّازات من أجل أكسدة الزيوت في المنتج ؛ مما يؤدي إلى تشكل جذور حرّة تسبب السرطانات في الجسم البشري. ومن دون $EDTA^{4-}$ فإن صلصة التوابل تصبح زنخة.

واستخدام آخر لـــ $EDTA^{4-}$ يكون في منظفات الحمامات حيث بإضافته إليها يتمّ إزالة ترسبات $CaCO_3$ و $MgCO_3$ المتبقية بسبب الماء القاسي. ينسّق $EDTA_4^-$ ما بين Ca^{2+} و Mg^{2+} التي تجعل الأيون المعدني منحلاً. ويوضح الشكل-12 بنية $[Co(EDTA)]^-$.

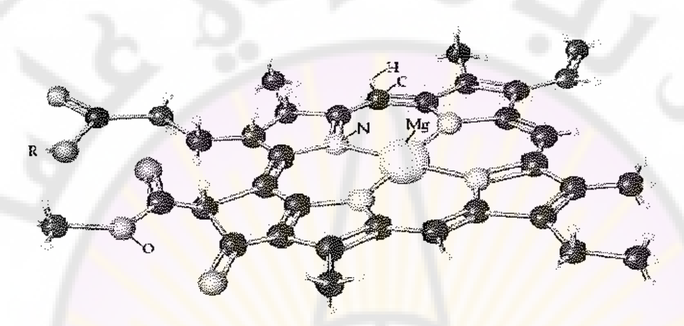
الشكل-12- بنية المعقد $[Co(EDTA)]^-$.



لاحظ كيف يتوجه المرتبط ليسمح لذرات C و N و O و Co لتحقق زوايا الارتباط المرغوبة.

تلعب المعقدات ذات المرتبطات متعددة التشعب دوراً هاماً خاصة في الكيمياء الحيوية. حيث يُسوّر المرتبط المخلبي أيون Mg^{2+} في كلوروفيل النبات (Chlorophyll).

الشكل-13- بنية الكلوروفيل -Chlorophyll.



مرتبطات مشابهة في الهيموغلوبين (Hemoglobin) والميوغلوبين (Myoglobin).

من المفيد أن المقدرة على التنبؤ بصيغة المعقد التساندي معطية أيون المعدن والمرتبطات ومن أجل التنبؤ عن عدد أكسدة أيون المعدن الترتيبي (التساندي).

5- بنى المركبات التساندية والتماكبات

5. Structures of Coordination Compounds and Isomers

5-1 الهندسيات المألوفة 5.1- Common Geometries

تعرف هندسة المعقد التساندي من خلال الذرات المانحة للمرتبطات حول أيون المعدن المركزية. ويمكن أن يملك أيون المعدن في المركب التساندي عدداً تساندياً ما بين 2 و 12. لكن يُعرف فقط المعقدات ذات الأعداد التساندية 2 و 4 و 6 معروفة جداً.

وهكذا فإننا نركز على أنواع ، مثل: $[ML_2]^n$ و $[ML_4]^n$ و $[ML_6]^n$.

حيث : M– هي أيون المعدن ، و L – هو رابط أحادي التشعب.

5-1-1- معقدات ذات الصيغة العامة $[ML_2]^{n\pm}$

5.1.1- Complexes with the General Formula $[ML_2]^{n\pm}$

كثيراً ما تصادف الاستكيومترية مع أيونات المعادن ذات الشحنة 1+. وأحد الأمثلة على ذلك معقد النحاس $[CuCl_2]^-$ الذي أشير إليه سابقاً في هذا الفصل. ومثال آخر هو أيون المعقد الذي يتشكل عندما ينحل $AgCl_{(s)}$ في محلول النشادر المائي :

$$AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^{2+} + Cl^-_{(aq)}$$

في جميع الحالات فإن معقدات هذه الاستكيومترية تملك هندسة خطية ، وهذا يعني أن مرتبطين يكونان على جانبين متعاكسين من المعدن مع زاوية ارتباط L – M – L تساوي 180^o.

5-1-2- معقدات ذات الصيغة العامة $[ML_4]^{n\pm}$

5.1.2- Complexes with the General Formula $[ML_4]^{n\pm}$

إن الطريقة السهلة الموثوق بها للتنبؤ بأشكال الجزيئات المشتركة والأيونات متعددة الذرات هي نموذج تنافر–Repulsion الزوج الإلكتروني– Electron Pair لطبقة التكافؤ– Valence Shell المبتكرة من قبل العالمين: رونالد جيلسبي– R. Gillespie و رونالد نايهولم – R. Nyholm.

يقوم نموذج VSEPR– على فكرة أن التنافرات بين أزواج الإلكترونات الرابطة واللارابطة لذرة تضبط الزوايا بين الروابط من تلك الذرة إلى الذرات

الأخرى المحيطة بها. ويُمثل الذرة المركزية ولبّها من الإلكترونات رمز الذرة. ويحاط اللبّ الذري بأزواج إلكترونات التكافؤ ، وعدد الأزواج المقابلة إلى عدد أزواج النقاط في بنية لويس. ويتم التنبؤ عن الترتيب الهندسي للأزواج الإلكترونية وفقاً لتنافراتها وهندسة الجزيء أو الأيون متعدد الذرات المعتمدة على أعداد الأزواج المنفردة والأزواج الرابطة. ومن المهم أن نشير أن نموذج – VSEPR لا ينطبق على الجزيئات ذات المعدن الانتقالي في مركزها !

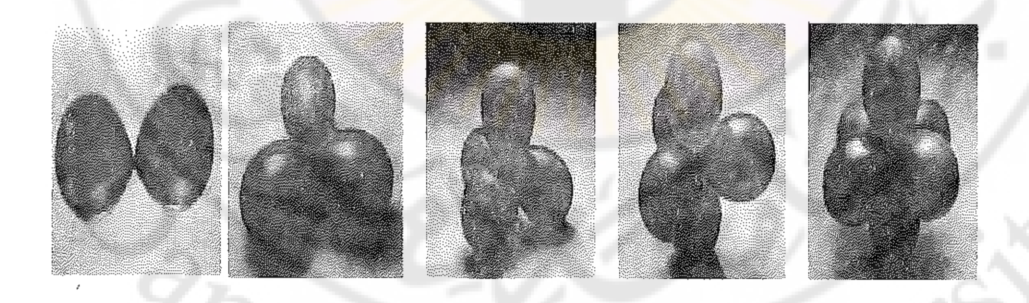
والسؤال الذي يطرح نفسه هو :

كيف تؤدي التجاذبات بين الأزواج الإلكترونية إلى أشكالٍ مختلفة ؟

للإجابة على هذا السؤال تصورّ بالوناً يُمثّل كلّ زوجٍ إلكتروني. فكل حجم بالون يمثل قوة دافعة تمنع البالونات الأخرى من شغل ذات الحيّز (الفراغ).

عندما يُربط بالونان أو ثلاثة أو أربعة أو خمسة أو ستة مع بعضها عند نقطة مركزية (تمثل النقطة المركزية النواة أو الإلكترونات اللبّية للذرة المركزية) فإن البالونات تأخذ أشكالاً موضّحة في الشكل-24.

الشكل-24- نماذج البالون لهندسة الزوج الإلكتروني من أجل (6 - 2) إلكترون.

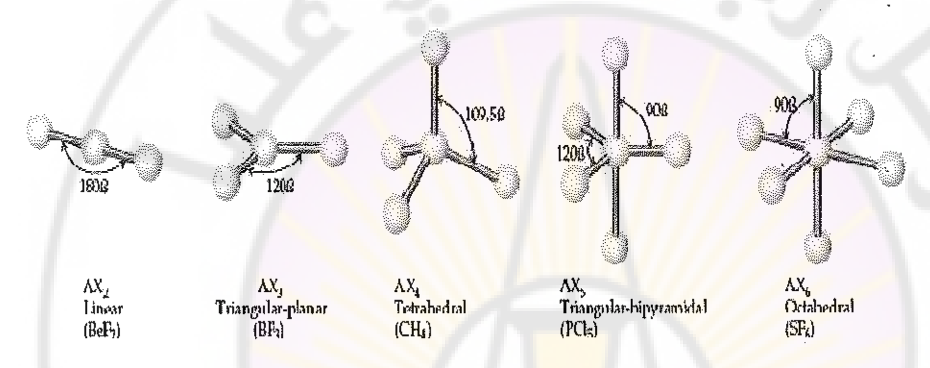


إذا ربطت البالونات (المتشابهة في الحجم والشكل) من اثنين حتى الستة مع بعضها بعضاً فسوف تأخذ بشكلٍ طبيعي الهندسات الممثلة بالرسم.

إن أبسط التطبيقات لنظرية –VSEPR هو على الجزيئات التي تحوي جميع الأزواج الإلكترونية حول الذرة المركزية في روابط مشتركة أحادية.

ويوضح الشكل–25 الهندسات المتوقعة من قبل نموذج –VSEPR لجزيئات من أنماط AX_2 إلى AX_6 ، والتي تحتوي فقط على روابط مشتركة أحادية ؛ – A الذرة المركزية.

الشكل–25– الهندسات المتوقعة بنموذج – VSEPR لجزيئات من أنماط AX_2 إلى AX_6.



إن الهندسات الممثلة في الشكل–25 هي الأكثر شيوعاً في الجزيئات والأيونات وعلى الدارس معرفتها والإلمام بها. ومن الجدير ذكره أن زوايا الارتباط المتوقعة تتوافق مع القيم التجريبية المستحصلة من الدراسات البنيوية.

تكون الهندسة خطية –**Linear** Geometry من أجل زوجي ارتباط ، وتكون مستوية ثلاثية وجوه متماثلة –**Trigonal Planar** Geometry من أجل ثلاثة أزواج ارتباط تشارك في ذرة مركية لا تملك مثمّناً إلكترونياً. وتخضع الذرة المركزية في الجزيء رباعي الوجوه المثلثي إلى قاعدة المثمّن الإلكتروني مع أربعة أزواج ارتباط. وتملك الذرات المركزية في جزيئات الهرم المثلثي وثمانية الوجوه خمسة وستة إزواج رابطة؛ وتتوقع فقط عندما تكون الذرة المركزية عنصراً في الدور الثالث أو الأعلى.

تقودنا نظرية VSEPR – (تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ) إلى بنى رباعية الوجوه للمعقدات $[ML_4]^n$ ، وبالفعل يلاحظ هذا من أجل هكذا معقدات مثل: $TiCl_4$و $[CoCl_4]^{2-}$ و $[NiCl_4]^{2-}$ و $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. فمن أجل المعقد رباعي الوجوه تكون زوايا الرابطة : L–M–L 90^o. وخاصة ذوات الأيونات المعدنية التي تملك التوزع الالكتروني [غاز خامل] $(n-1)d^8$. وهذا يتضمن معقدات كثيرة لـــ Pt^{+2} و Pd^+ وبعض معقدات Ni^{2+} مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

5-1-3- معقدات ذات الصيغة العامة $[ML_6]^{n\pm}$

5.1.3- Complexes with the General-Formula $[ML_6]^{n\pm}$

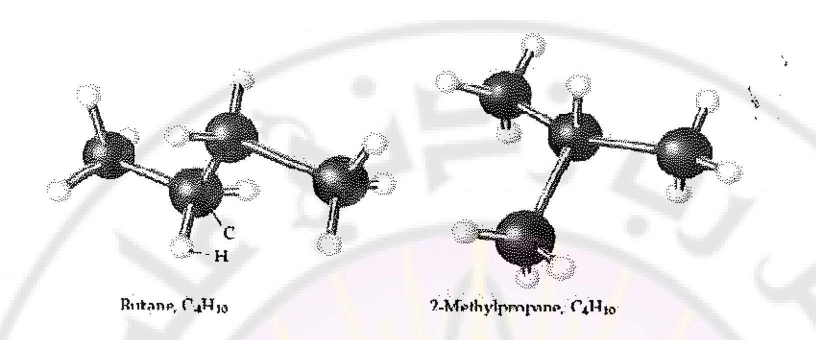
مع استثناءات كثيرة جداً تترتب المرتبطات الست في المعقد $[ML_6]^n$ عند زوايا ثماني الوجوه حيث المعدن يكون في المركز ، كما في $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$. تملك أيضاً معقدات الحديد الثنائي الآتية : $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ و $[Fe(CN)_6]^{-4}$ ، المشار إليها سابقاً في هذا الفصل ، هندسة ثماني وجوه منتظم. وضّحت الأمثلة المعطاة أعلاه باستخدام معقدات مرتبطات أحادية التشعب. لكن تنطبق المبادئ البنيوية جيداً على نحوٍ متساوٍ على المعقدات ذات المرتبطات متعددة التشعب. تعرف الهندسة البينية بالمعدن والذرات المانحة المرتبطة به.

5-2- التماكب (التشابه بالتركيب) 5.2- Isomerism

تملك المتماكبات البنوية Structural isomers– ذات الصيغة ، ولكن ذراتها ترتبط في ترتيب مختلف. وتملك المتشاكلات الفراغية – Stereoisomers نفس الصيغة ونفس ارتباطات ذرة – ذرة ، ولكن ذراتها تترتب في الفراغ بشكلٍ مختلف. والتماكب (الإيزوميرية) هو أحد معظم المظاهرالمهمة للبنية الجزيئية. وتدعى الجزيئات التي تملك ذات الصيغة الجزيئية ولكن تراتيب رابطة مختلفة للذرات بالتماكب البنيوي –Isomers.

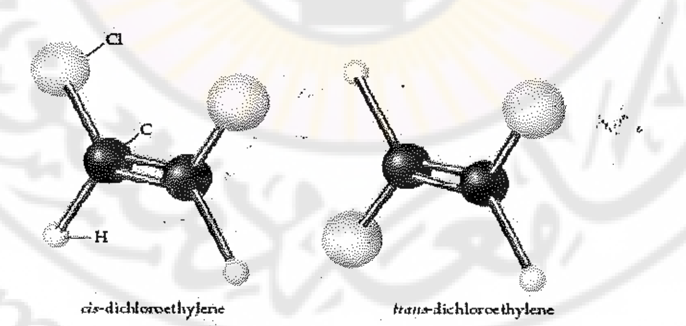
كثيراً ما نصادف المتماكبات البنيوية في الكيمياء العضوية ، فالمركبان : البوتان وميتيل البروبان هما متماكبان في البنية ، انظر الشكل-26.

الشكل-26- تماكب البوتان $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ مع ميتيل البروبان $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$.



وفي النمط الثاني للتماكب ، مجسّم التماكب-stereoisomerism (التشابه في الشكل الفراغي) ، يكون تسلسل الارتباط ذرة - ذرة هو ذاته ، ولكن تختلف الذرات في ترتيبها في الفراغ.

هناك نمطان من مجسم التماكب : أحدهما هو التماكب الهندسي ، وفيه تكون الذرات المؤلفة للجزيء مرتبة في علاقات هندسية مختلفة. يُعرف الشكلان المتماكبين : Cis - (سيز) و Trans- (ترانس)



ومثال ذلك مركب ثنائي كلور الإيتلين $(CHCl)_2$ الذي يشكل المتماكبين : سيز- ثنائي كلور الإيتلين و ترانس- ثنائي كلور الإيتلين.

ويختلف هذان المتماكبان عن بعضهما كما يتضح من الصيغ التالية :

Structural isomers

trans-1,2-dichloroethylene   1,1-dichloroethylene

Energy of C=C bond = 611 kJ/mol   Rotation around C=C bond   Energy of C–C bond = 347 kJ/mol

تملك المركبات الثلاثة جميعاً المبيّنة أدناه نفس الصيغة C_4H_8.

والمركبان المدعوان 2- بوتن : Cis-2- البوتن (البوتن المقرون) و Trans-2- البوتن (البوتن المفروق) هما متشاكلان ،أي متشابهان في الشكل، فراغياً لبعضهما بعضاً (لكلٍ منهما) ، وهما على التوالي متماكبان بنيوياً لـــ : 2- ميتيل البروبن.

ويوضّح الجدول-5 اختلاف بعض الخواص الفيزيائية لهذين المتماكبين.

الجدول-5- مقارنة بعض الخواص الفيزيائية للمتماكبات.

أسم المركب	Cis-2- البوتن البوتن المقرون	Trans-2- البوتن البوتن المفروق	2- ميتيل البروبن إيزو البوتن
درجة الغليان	3.71°C	0.88°C	-6.95°C
درجة الانصهار	-138.9°C	-105.5°C	-140.4°C
عزم ثنائي القطب	0.253 D	0 D	0.503 D
أنتالبية التشكل ΔH_f^o	-7.1 kJ/mol	-11.4 kJ/mol	-16.9 kJ/mol

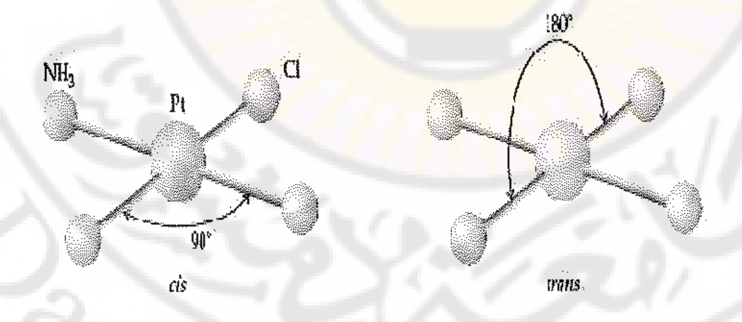
والنمط الثاني لمجسّم التماكب هو التماكب البصري الذي ينشأ عندما لا ينطبق الجزيء وخياله في المرآة أحدهما على الأخر (فهما لا يتماكبان). ويصادف كلا التماكب الهندسي والبصري في الكيمياء التساندية.

5-2-1- التماكب الهندسي 5.2.1- Geometric Isomerism

تنتج المتماكبات الهندسية عندما تملك الذرات المرتبطة مباشرة مع المعدن ترتيباً مكانياً مختلفاً (زوايا ارتباط مختلفة).

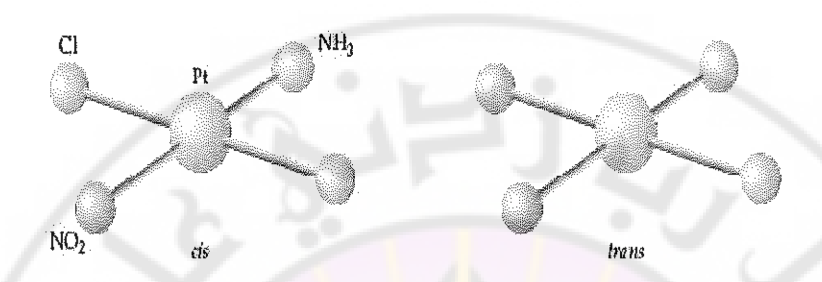
وأبسط مثال للتماكب الهندسي هو التماكب (سيز- ترانس : cis – trans) الموجود في كلا المستوي المربع والمعقدات ثمانية الوجوه.

ونستطيع أن نوضح بالأمثلة التماكب سيز- ترانس مع المعقد المستوي المربع: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. يتشكل هذا المعقد من Pt^{2+} وجزيئين من NH_3 وأيونين من Cl^-. إن الأيونين $2Cl^-$ ، على سبيل المثال ، يمكن إما أن يكونا متجاورين (كل واحدة منهما يجاور الآخر) ويمثل هذا cis أو على جانبين مختلفين للمعقد، وهذا يمثل trans :



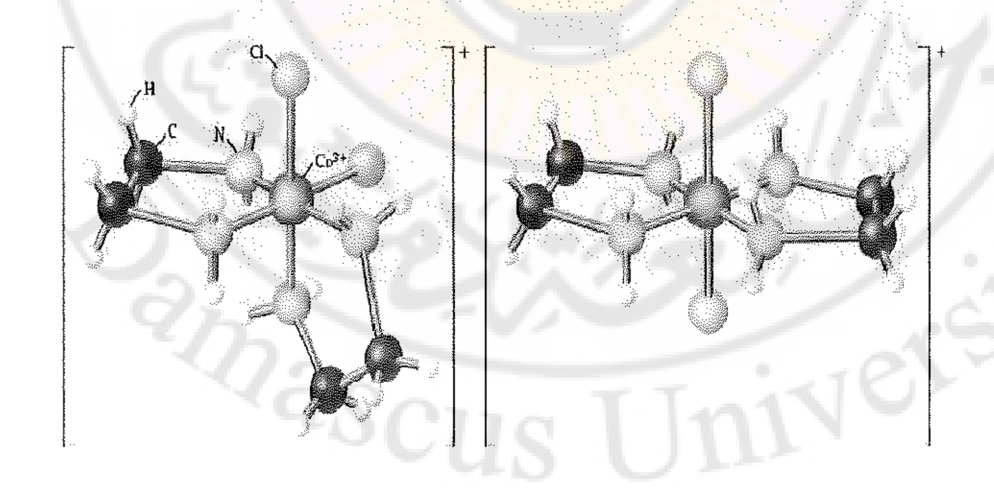
يكون التماكب سيز ذي تأثير فعال في معالجة السرطانات المتعلقة بكلٍ من الخصى والمبيض والمثانة ونقي العظام ؛ ولكن مماكبات الترانس لا تملك تأثيراً على هذه الأمراض.

تنشأ مماكبات سيز وترانس أيضاً مع $Pt(NH_3)_2(Cl)(NO_2)$ حيث يمكن لجزيئي النشادر إما أن يكونا في موضعين متجاورين (90^o) أو على موضعين متعاكسين (180^o) :



ويبيّن التماكب سيز – ترانس في معقد ثماني وجوه بالصيغة المرافقة التالية $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2Cl_2]^+$ وهو معقد ثماني وجوه ذو تفرعين من مرتبطات اتيلين ثنائي الأمين ومرتبطين من الكلور. ويشغل أيونا الكلور في هذا المعقد موقعين ، إما أن يكونا فيه متجاورتين (سيز) أو متقابلتين (ترانس) انظر الشكل-27.

الشكل-27- المتماكبان سيز – Cis وترانس – Trans للمعقد $[Co(en)_2Cl_2]^+$.



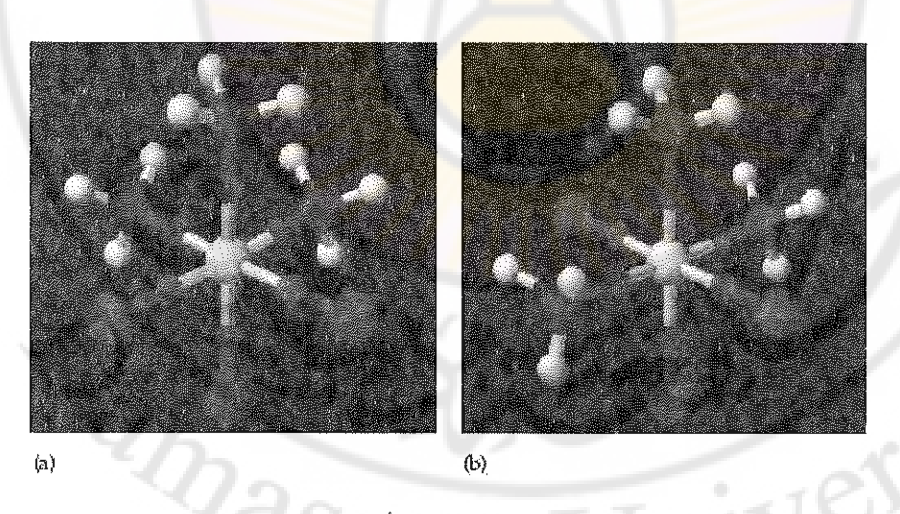
ومن المهم أن هذه المماكبات تملك ألواناً مختلفة. فالمماكب سيز ذو لون أخضر بينما يكون لون المماكب ترانس أرجوانياً. إن التماكب سيز- ترانس غير ممكن من أجل المعقدات رباعية الوجوه. فجميع الزوايا L–M–L في هندسة رباعي الوجوه تكون الزوايا 109.5^{o} وتكون جميع المرتبطات متجاورة في بنية ثلاثية الأبعاد.

ثمّة نمط آخر للتماكب الهندسي يدعى بالتماكب مير- فاك (mer–fac) من أجل المعقدات ثمانية الوجوه ذات الصيغة العامة MX_3Y_3.

يتوضع ثلاث مرتبطات متشابهة في المماكب فاك fac- عند زوايا الوجه المثلثي (ثلاثي وجوه) للمثمن (fac=facial) ، بينما في المماكب مير mer- فإن المماكبات تتبع خط الطول (mer=meridional).

يوضح الشكل- 28 الآتي مماكبات فاك ومير لـ : $Cr(NH_3)_3$.

الشكل-28- المتماكبان فاك Fac- ومير Mer- للمعقد $Cr(NH_3)_3Cl_3$.



(a)- تترتب في المتماكب فاك المرتبطات الثلاثة NH_3 (أو المرتبطات الثلاثة Cl^-) في ثماني وجوه.
(b)- تترتب في المتماكب مير المرتبطات الثلاثة NH_3 (أو المرتبطات الثلاثة Cl^-) حول خط الطول.

5-2-2- التماكب البصري 5.2.2. Optical Isomerism

لابدّ لأي منا ، لمرة أو أكثر ، أن حاول لبس الحذاء اليسرى في القدم الأيمن أو لبس قفاز اليد اليسرى في اليد اليمنى ؛ إلا أن هذا لا يصلح أبداً بشكل جيد. ورغم أن يدينا الاثنتين أو قدمينا الاثنتين تبدوان متشابهتين عموماً، فإن هناك تمايز مهم بينهما. فالأيادي والأقدام اليسرى هي أخيلة مرآةٍ لليمنى.

وما هو أكثر أهمية ، أن أخيلة المرآة هذه لا يمكن أن تتراكب (تتطابق عند وضعها فوق النسخة الأصل) انظر الشكل-29.

الشكل-29- خيالا مرآة لمنحوتين خشبيين.



تأمّل صورة المنحوت (على الأيمن) وخياله في المرآة (على الأيسر). إذا كان خيال المرآة تمثالاً حقيقياً فلا يمكن أن يُركّب على التمثال الفعلي. فالذراع اليمنى للرجل تستند على الكاميرا في خيال المرآة ، لكن في التمثال الفعلي تستند الذراع اليسرى على الكاميرا. تملك الجزيئات نفس السمات للقفازات واليدين ، فالبنية المعطاة وخيالها في المرآة لا يمكن أن يتراكبا.

تدعى الجزيئات (أو أي أجسام أخرى) التي لا تملك أخيلة مرآة قابلة للتراكب

فيما بينها بـــ Chiral ، كما تدعى الأجسام ذات الأخيلة القابلة للتراكب بـــ Achiral ؛ وتعرف الجزيئات غير القابلة للتراكب بالمتماكبات ثنائية (متماثلة) الصورة Enantiomers. وتكون المتماكبات متماثلة الصورة ممكنة عندما يكون الجزيء غير متناظرٍ ، أي يميل للتناظر.

يملك العديد من الأجسام المعروفة خاصيّة التشابه ، على سبيل المثال تكون بعض صدفيات البحر شيرال كما أن براغي الخشب والاغوزات (صامولات تثبت الآلات) المتميزة بسن البزال اليميني أو اليساري تكون شيرال أيضاً.



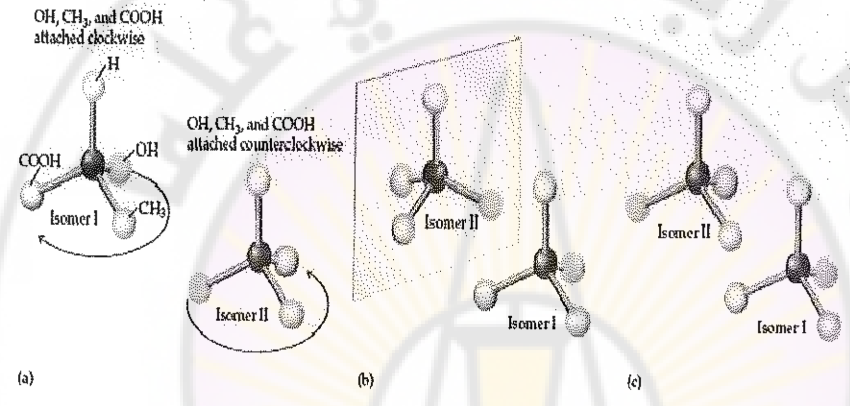
تملك المتماكبات ثنائية الصورة نفس الأمثال الاستكيومترية وكذلك ذات تسلسل الارتباط ذرة – ذرة ، لكنها تختلف في تفاصيل ترتيب الذرات في الفراغ.

إن نمط التشارك الأكثر شيوعاً الموجود في الكيمياء يدخل فيه ذرات كربون مرتبطة إلى أربع مجموعات مختلفة. وكمثال على ذلك حمض اللاكتيك Lactic Asid– : $C_3H_6O_3$ = [$(CH_3CH(OH)(COOH)$]. ولمشاهدة أن المتماكبات ثنائية الصورة لحمض اللاكتيك تختلف ، تصور أنك تنظر من أعلى الجزيء إلى أسفل الرابطة H–C.

ففي أحد المتماكبات ثنائية الصورة نجد أن المجموعات الثلاثة الأخرى (CH_3 و OH و COOH) مرتبة في اتجاه عقارب الساعة. إنه من غير الممكن أن يتراكب الخيالان ، ولكن بتدويرنا الجزيء فإن مجموعتين من المجموعات الأربع لا تصطفان (لا تقعان في صف) أبداً.

المتماكبات ذات الصورة أو أخيلة المرآة لحمض اللاكتيك مبينة في الشكل-30

الشكل-30- الشكلان متماثلا الصورة لحمض اللاكتيك : [($CH_3CH(OH)(COOH)$)]



(a)- في المتماكبI ترتبط المجموعات OCOOH, OCH_3, OOH باتجاه عقارب الساعة بينما في المتماكبII ترتبط المجموعات OCOOH, OCH_3, OOH باتجاه عكس العقارب.

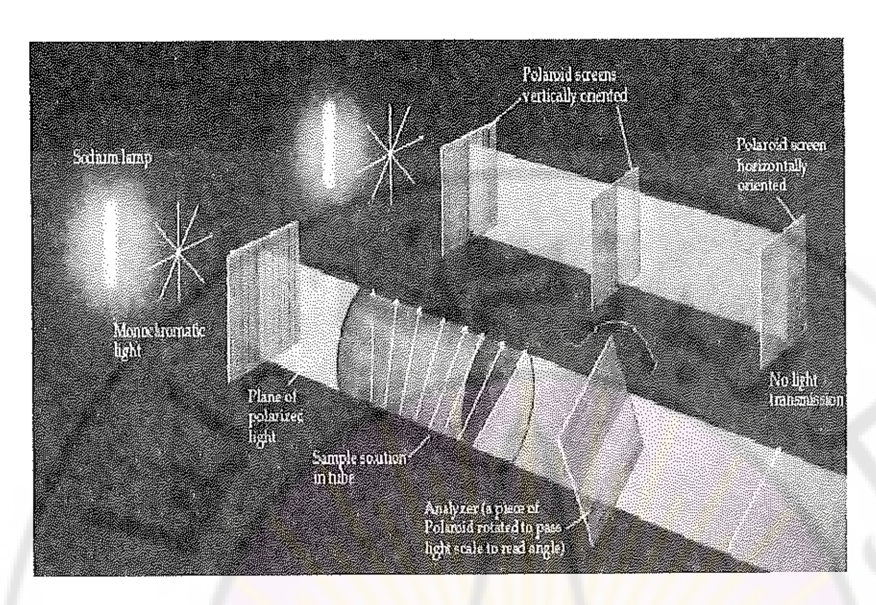
(b) - يتوضع المتماكب I أمام المرآة ويكون خياله في المرآة هو المتماكب II.

(c)- المتماكبات غير قابلة للتراكب Nonsuperimposable.

يملك المتماكبان ثنائيا الصورة لمركبٍ نفس الخواص الفيزيائية كدرجة الانصهار والغليان والكثافة والانحلالية في المحلات المعروفة ؛ ولكنها تختلف في خاصيّة هامة جداً !

فعندما يمرر شعاع الضوء المستقطب استوائياً عبر محلول نقي متماكب ثنائي الصورة فإن مستوي الاستقطاب يستدير في اتجاه واحد ، انظر الشكل-31.

الشكل-31- الرسم التخطيطي لدوران مستوي الضوء المستقطب بمتماكب (بصري).



(بالأعلى) ينتج ضوء بلونٍ واحد (ضوء بطول موجي وحيد) من خلال مصباح الصوديوم. وبعد إمراره عبر مرشح مستقطب Polaroid Filter- يهتز الضوء في اتجاه واحد فقط لأنه مستقطب. ويمرر الضوء المستقطب عبر مرشح مستقطب ثانٍ إذا كان المرشح موازٍ للمرشح الأول ، وليس متعامداً معه.

(بالأسفل) يتسبب محلول المماكب الضوئي الموضوع بين المرشحين المستقطبين الأول والثاني بدوران مستوي الضوء المستقطب. ويمكن أن تعين زاوية الدوران عبر تدوير المرشح الثاني حتى يحدث إنفاذ أعظمي للضوء. إن مقدار واتجاه الدوران خاصتان مميزتان للمماكب الضوئي المدروس.

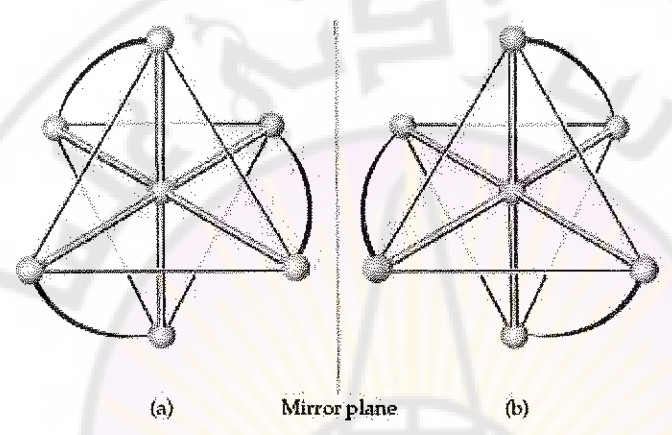
يدير كلا المتماكبين ثنائيا الصورة الضوء المستقطب بقدرٍ متساوٍ باتجاهين متعاكسين. ولذلك فإن مركبات شيرال تُفضّل على المتماكبات البصرية ، ويقال عن مركبات شيرال إنها فعالة ضوئياً.

إن الإمكانية لنشوء اليدوية chirality- من أجل عدد من المركبات التساندية القائمة على هندسة ثماني وجوه هي وحدها التي وصفت هنا.

وفي هذه الحال فإن ذرة المعدن تتنسق مع ثلاثة مرتبطات ثنائية التشعب ، كما على سبيل المثال في أيون المعقد $[Co(en)_3]^{3+}$ التي تملك ثلاثة مرتبطات ثنائية التشعب متناسقة مع أيون الكوبالت الثلاثي.

إن بنية هذا المعقد موصوفة بالرسم التخطيطي الموضح في الشكل-32.

الشكل-32- التماكب الضوئي لمركبات من النمط $M(bidentate)_3$.



تترتب الحلقات مخلبية الثلاثة بحيث يشبه (يماثل) المعقد للمروحة ثلاثية الشفرات . يستدير أحد المعقدات باتجاه عقارب الساعة **(a)** ، ويستدير الآخر بعكس عقارب الساعة **(b)** . ولا يمكن لخيالي المرآة أن يتراكبان.

وبسبب الطريقة التي يترتب فيها الحلقات الخمس الأعضاء ، فإن الأخيلة المرآوية لهذا الجزيء لا تتراكب فوق بعضها. وتدوّر محاليل كل متماكب بصري الضوء المستقطب في اتجاهين متعاكسين.

تكون المعقدات المستوية المربعة غير قادرة على التماكب الضوئي الذي يقوم على المعدن فالأخيلة المرآوية تكون دوماً غير قادرة على التماكب.

ورغم أن المماكبات الضوئية للمعقدات رباعية الوجوه تكون ممكنة ، فلا يُعرف وجود أمثلة لمعقدات ثابتة ذات معدن مرتبط بشكل رباعي الوجوه مع أربع أنماط مختلفة من المرتبطات.

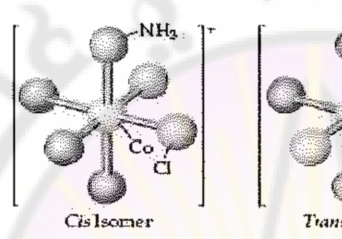
تطبيق-4- التماكب

أي من المعقدات التالية يبدي تماكباً هندسياً أو ضوئياً أو كلاهما ؟

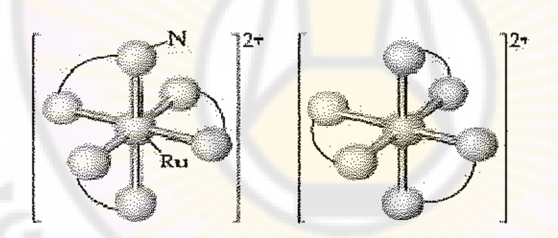
1- $[Co(NH_3)_4Cl]^+$ ؛ 2- $[Ru(phen)_3]Cl_2$ ؛ 3- $[Pt(CN)_2Cl_2]^{-2}$

الحـــل :

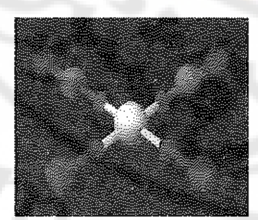
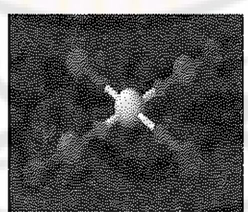
1- يملك هذا المعقد Co^{3+} بنية ثماني وجوه ، ويمكن وجود مماكبين هندسيين ، المماكب الأول يملك أيون Cl^- في موقع سيز (cis) ، وفي المماكب الآخر تكون المرتبطات Cl^- في موقع ترانس (trans) :



2- في $[Ru(phen)_3]^{2+}$ يكون الأيون Ru^{2+} محاطاً بثلاثة مرتبطات ثنائية التشعب. ويكون مماكبان ضوئيان ممكنين في هذا المعقد :



3- يملك معقد البلاتين الثنائي هندسة مستوية مربعة. ومن الممكن وجود مماكبي سيز وترانس :

تمرين-5- التعرّف على هوية المماكبات

ما هي أنماط المماكبات الممكنة ؟ من أجل : $[Co(en)_2(CN)_2]Br$.

6- الارتباط في المركبات التساندية

6. Bonding in Coordination Compounds

وصفت الرابطة ذات المرتبطات المعدنية في المعقدات التساندية سابقاً لدى التفاعلات البينية بين حمض لويس (أيون معدن) وأساس لويس (المرتبط).

تمثل صورة رابطة التكافؤ رابطة المعدن المرتبط كتكافؤٍ تساهمي لزوج إلكتروني مشارك بين المعدن وذرة المرتبط المانح.

ويُستخدم هذا النموذج على نحوٍ متكرر ، ولكنه غير كافٍ لشرح الكثير من صفات المعقدات كلونها (الشكلين-6 و-19) والمغناطيسية. وبالنتيجة تبطل نماذج الارتباط الأخرى لحد كبير نموذج رابطة التكافؤ. وحالياً يوصف الارتباط في المعقدات التساندية من قبل نظرية المدارات الجزيئية molecular orbital- وإما نظرية الحقل البلّوري -crystal field theory.

لقد طُوّرت نظرية الحقل البلوري لشرح سلوك الأيونات المعدنية في الأجسام الصلبة البلورية الأيونية. حيث تحتوي المركبات الأيونية الصلبة على أيونات معدنية محاطة بمجموعة من الأيونات سالبة راجع البنية البلورية لـ NaCl. لقد تسببت الأيونات السالبة في البلورة بحقل من الشحنات في ترتيب هندسي متميز حول المعدن.

تعالج نظريتا المدارات الجزيئية والحقل البلوري الترابط في المرتبط باستخدام مدارات المعدن d ومدارات الزوج الالكتروني الوحيد للمرتبط.

وعندما تقترب المرتبطات من المعدن لتشكل الروابط فإنه يحدث أثران :

أ - تشارك مدارات المعدن والمرتبط.

ب- تنافر إلكترونات المعدن من الكترونات المرتبط.

تأخذ نظرية المدارات الجزيئية كلا الأثرين بالحسبان ، إلا أن نموذج الحقل البلوري يركز على التدافع بين إلكترونات المعدن والمرتبط.

يفترض نموذج المدارات الجزيئية أن المعدن والمرتبط يرتبطان عبر المدارات الجزيئية المتشكلة بتشارك المدار الذري. وعلى نقيض ذلك ، فإن نموذج الحقل البلوري يفترض أن أيون المعدن الموجبة وزوج الإلكترونات (المرتبط) السالبة تتجاذب على نحوٍ كهربائي ساكن –Electrostatically ، وهذا يعني أن الرابطة تنشأ من قوة التجاذب بين أيون المعدن المشحون إيجاباً والأيون السالب أو النهاية السالبة للجزيء القطبي.

وأخيراً فإن كلا نموذجي المدارات الجزيئية والحقل البلوري يعطي ذات النتائج الكيفية بخصوص اللون والسلوك المغناطيسي. وسوف نركّز على معالجة الحقل البلوري.

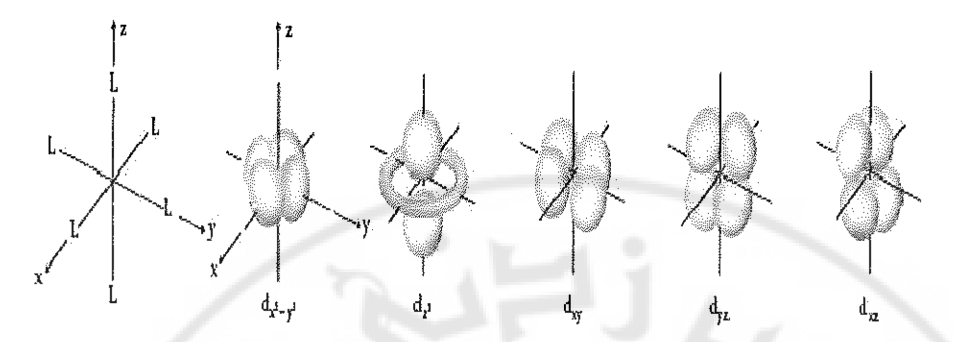
6–1– طاقات المدارات –d في المركبات التساندية

6.1– d–Orbital Energies in Coordinate Compounds

لفهم نظرية الحقل البلوري ، دعنا ننظر إلى المدارات –d أكثر تفصيلاً. ويكون اهتمامنا الخاص في توجه المدارات –d بالنسبة إلى مواقع المرتبطات في المعقد المعدني.

تتجمع المدارات الخمس–d في زمرتين : المدارات d_{x2-y2} و d_{z2} في زمرة واحدة والمدارات d_{xy} و d_{x2} في مجموعة أخرى. تملك المدارات d_{x2-y2} و d_{z2} احتماليتها الأكبر على طول المحاور : x,y,z ، في حين أن مدارات الزمرة الثانية (d_{x2}, d_{xy}) تملك احتماليتها الأكبر بين هذه المحاور ، انظر الشكل–33.

الشكل-33- المدارات -d الخمسة وعلاقتها الموضعية بالمرتبطات على المحاور -x-, y-, z.

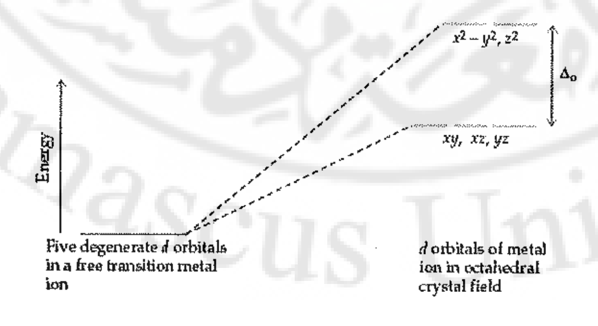


تقسم المدارات-d إلى هاتين الزمرتين لأننا اخترنا أن نخصّ المرتبطات في مستوي مربع والمعقدات الثمانية لتمتد على طول المحاور x, y, z. وفي الذرة المعزولة أو الأيون تنحط المدارات-d ، وهذا يعني أنها تملك ذات الطاقة. ولكن من أجل ذرة معدن أو أيون في معقد تساندي ، فإن المدارات -d تملك طاقات مختلفة.

ووفقاً لنموذج الحقل البلوري فإن التنافر بين الالكترونات-d والزوج الالكتروني للمرتبطات يقوّض المدارات-d مسببة ارتفاع طاقتها. لكن لا تكون الإلكترونات في مختلف المدارات -d ذات تأثير متساوٍ وذلك بسبب موضعها في الفضاء النسبي إلى موقع الزوج الالكتروني الوحيد للمرتبط.

ففي المعقد ثماني الوجوه تملك المدارات-d طاقات مختلفة ، انظر الشكل-34.

الشكل-34- معقد ثماني وجوه.

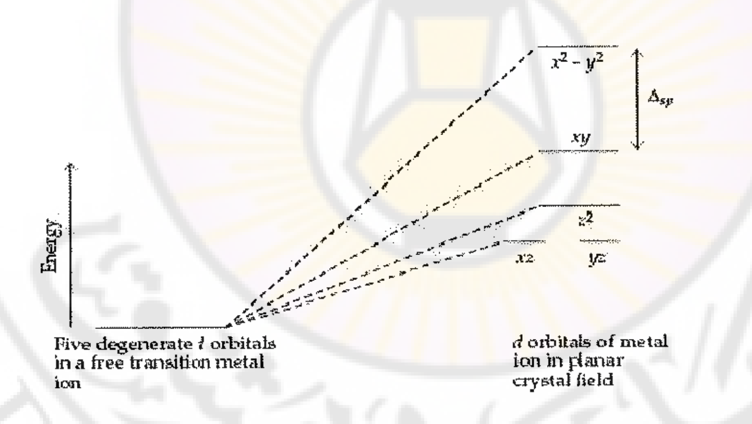


تتغير طاقة المدار-d عندما تقترب المرتبطات الستة من الأيون المعدنية على طول المحاور x, y, z. وقد أشير لانقسام المدارات -d بـــ Δ_o.

تعاني الالكترونات في المدارات d_{x2-y2} و d_{y2} تنافراً أقوى لأن هذه المدارات تشير مباشرة إلى أزواج إلكترونات المرتبط الواردة.

يصادف تأثير منفّر أصغر من قبل إلكترونات المدارات d_{xy} و d_{xz} و d_{yz}. ويشير الاختلاف في درجة التنافر إلى فرق الطاقة الكائن بين مجموعتي المدارات. ويشار لهذا الاختلاف ، الذي يدعى بانقسام الحقل البلوري Crystal field splitting ، بـــ Δ_o ؛ الذي هو تابع للمعدن والمرتبطات ويختلف كما هو متوقع من معقد إلى آخر. وتصادف نماذج انقسام مختلفة مع المعقدات المستوية المربعة ، انظر الشكل-35.

الشكل-35- انقسام المدارات -d في المعقد المستوي المربع.



إذا كانت المرتبطات الأربع في المستوي-xy ، فيكون المدار-d_{x2-y2} في الطاقة الأعلى. ويغير موقعها طاقة المدار d_{z2} نحو الأعلى إلى مستوى أخفض ولكن المدار -d_{xy} (الذي يمتد في المستوي-xy) يتواجد عند طاقة أعلى من المدار d_{xz} والمدار d_{yz} ، وكلاهما يكون متوجهاً جزيئاً باتجاهه المحدد z.

6-2- الخواص المغناطيسية للمركبات التساندية

6.2- Magnetic Properties of Coordination Compounds

يكون الانقسام في المدارات -d للمعقدات التساندية هو السبب لكلا السلوك المغناطيسي واللون في هذه الأنواع من المركبات.

ولفهم هذه الخواص يجب علينا أولاً فهم تخصص هذه الالكترونات إلى المدارات المختلفة في المستوي المربع والمعقدات ثمانية الوجوه.

يملك أيون Cr^{2+} التوزع الالكتروني الغازي : $[Ar]3d^4$ ؛ (يستخدم مفهوم غازي في هذا السياق من قبل العلماء للإشارة إلى أن الذرة أو الأيون تكون معزولة وأن جميع الجسيمات الأخرى تكون على مسافة لامتناهية في البعد).

وفي هكذا أيون ، تملك المدارات-3d الخمسة ذات الطاقة. وتقيم الالكترونات الأربعة منفردة مدارات -d المختلفة ، ووفقاً إلى قاعدة هوند Hund فإن الأيون Cr^{2+} تملك أربع الكترونات غير متزاوجة :

Cr^{2+} : [Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ _ (3d) _ (4s)

Cr^{2+} : [Ar]

ولكن عندما تكون الأيون Cr^{2+} جزءاً من المعقد ثماني الوجوه ، فإن المدارات -d الخمسة لا تنحط بشكل أطول . وتنقسم هذه المدارات إلى زمرتين ذواتي المدارات d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} التي تكون في طاقة أخفض من المدارات d_{x2y2-} و d_{z2}. ويعني امتلاك مجموعتين من المدار أن توزعين مختلفين للإلكترونات يكونان ممكنين :

Configuration A high spin: z^2, x^2-y^2: ↑ _ ; xy, xz, yz: ↑ ↑ ↑

→

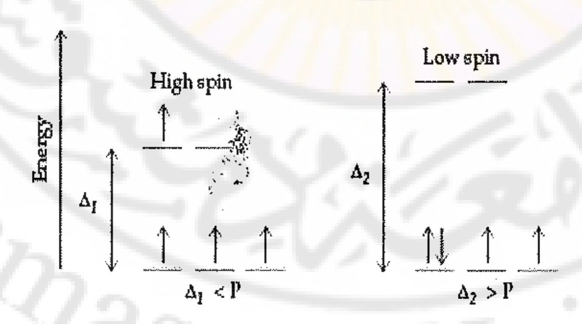
Configuration B low spin: z^2, x^2-y^2: _ _ ; xy, xz, yz: ↑↓ ↑ ↑

خصص ثلاثة من الإلكترونات d الأربعة في أيون Cr^{2+} إلى المدارات d_{xy}– و d_{xz} و d_{yz} ذات الطاقة الأخفض. ولكن الإلكترون الرابع يمكن أن يُخصّص إما إلى مدار في المجموعة d_{x2-y2}– و d_{z2} الأعلى طاقة (التوزع الإلكتروني–A–) ، أو يتزاوج بإلكترون جاهز من المجموعة ذات الطاقة الأخفض (التوزع الإلكتروني –B–).

يدعى الترتيب الأول بالسبين العالي لأنه يملك العدد الأعظمي من الالكترونات يظهر التوزع الالكتروني مرتفع السبين ، للوهلة الأولى ، مخالفاً للتفكير التقليدي المتعارف عليه. فيبدو منطقياً أن معظم الوضع المستقر قد يحدث عندما تشغل الإلكترونات المدارات الأخفض طاقة. ولكن العامل الثاني يتدخل.

فعندما يتزاوج اثنان من الالكترونات في مدار مفرد فهما يقيدان إلى ذات المنطقة من الفضاء. ولأن جميع الإلكترونات تكون مشحونة سلباً فيزداد التنافر عندما تكون في نفس المدار ؛ ويكون لهذا تأثير هدّام ، ويحمل اسم طاقة التزاوج (P). إن تفضيل الإلكترون ليكون في المدار الأخفض طاقة وطاقة التزاوج يملكان تأثيرات إيجابية ، انظر الشكل–36.

الشكل–36– حالتا السبين المرتفع والمنخفض للمعقد $[CrL_6]^{2+}$.



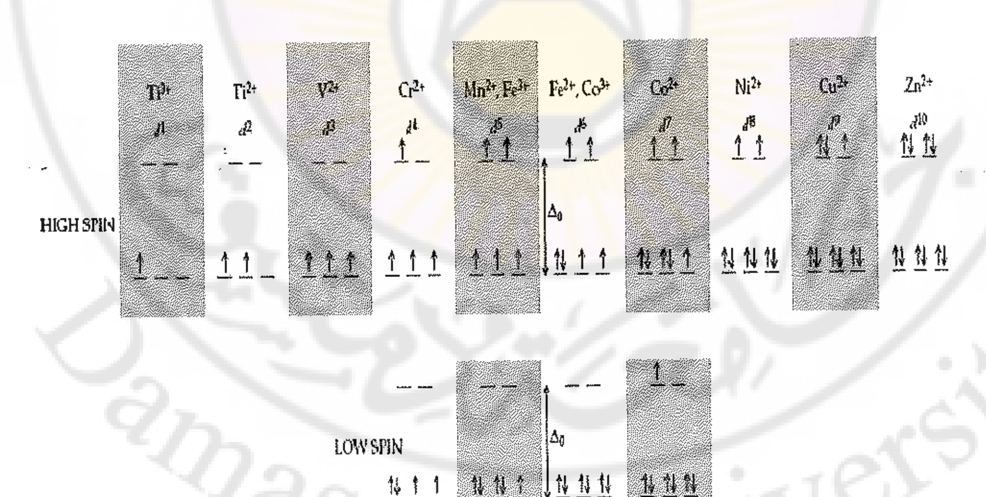
عندما يكون انشطار الحقل البلوري أصغر من طاقة التزاوج (P) ، تفضل

الإلكترونات أن تبقى غير متزاوجة ، وعندئذ يملك المعقد أربعة إلكترونات غير متزاوجة. وعندما يكون انشطار الحقل البلوري أكبر من طاقة التزاوج (P) ، فإن الإلكترونات الأربعة تكون في المدارات الأخفض طاقة ؛ ويملك المعقد إلكترونين غير متزاوجين.

تنشأ المعقدات ذات السبين المنخفض عندما يكون انقسام المدارات d- عبر الحقل البلوري كبيراً ، ويوجد عندئذ قيمة كبيرة لـــ Δ_0. وفي هذه الحال تكون الطاقة المكتسبة لوضع جميع الالكترونات في مستوي الطاقة الأخفض هو التأثير المسيطر. وبالعكس ، توجد المعقدات ذات السبين المرتفع مع قيم صغيرة لـــ Δ_0 كما هو يوضح الشكل-36.

وبالفعل فإنه من أجل المعقدات ثمانية الوجوه ثمّة خيار بين السبين المرتفع والسبين المنخفض فقط من أجل التوزع الإلكتروني للمدارات d^4 وحتى d^7 ، انظر الشكل-37.

الشكل-37- التوزع الإلكتروني لمعقدات ثمانية الوجوه تملك أيونات معدنية ذات التوزع



$d^1 \rightarrow d^{10}$. تملك حالات التوزع من d^4 إلى d^7 فقط كلا توزعي السبين العالي والمنخفض.

ويمكن لمعقدات أيون المعدن ذات d^6 ، على سبيل المثال Fe^{2+} ، أن تأخذ إما السبين المرتفع أو المنخفض. فالمعقد المتشكل عندما توضع الأيون في الماء ، $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ يكون ذا سبين مرتفع ؛ في حين أن المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ يكون ذا سبين منخفض.

من الممكن الإفصاح عن الفرق بين المعقدات منخفضة ومرتفعة السبين لدى تحديد السلوك المغناطيسي للمادة. يملك المعقد مرتفع السبين $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ أربع إلكترونات غير متزاوجة بارامغناطيسية (تنجذب إلى المغناطيس). في حين أن المعقد منخفض السبين $[Fe(CN)_6]^{4-}$ لا يملك إلكترونات غير متزواجة وتكون ديامغناطيسية (تنفر من المغناطيس).

التوزع الإلكتروني من أجل Fe^{2+} في معقد ثماني وجوه :

x^2-y^2, z^2 ; xy, xz, yz ; $\Delta_0(H_2O)$; high spin ; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

x^2-y^2, z^2 ; xy, xz, yz ; $\Delta_0(CN^-)$; low spin ; $[Fe(CN)_6]^{4-}$

تملك أيونات : Ni^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} التوزع الالكتروني : $(n-1)d^8$ [غاز خامل] وتكون بشكل خاص ميّالة لتشكيل معقدات مستوية مربعة.

وفي المعقد المستوي المربع يوجد أربع مجموعات (أطقم) للمدارات (انظر الشكل-35). ورغم أن التوزع الالكتروني مرتفع أو منخفض السبين قد يبدو ممكناً ، فإن المعقدات ذات السبين المنخفض تكون فقط معروفة.

التوزع الالكتروني في المعقدات ذات المستوي المربع d^8 :

x^2-y^2 ; xy ; z^2 ; xz ; yz

تطبيق-5- المعقدات ذات السبين المرتفع والمنخفض ، والمغناطيسية.

صف بالرسم التوزع الإلكتروني لكل من المعقدات التالية ، واذكر كم إلكتروناً أعزباً يوجد في كل منها ؛ ثم صف كل معقد كبارامغناطيسية أو ديامغناطيسية :

1- منخفض السبين $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، 2- مرتفع السبين $[CoF_6]^{3-}$

الحـــــل :

1- نفترض أن هذا يكون معقد ثماني وجوه لأنه يوجد ست مرتبطات محيطة بالكوبالت. علاوة على ذلك ، وبسبب مرتبطات NH_3 تكون الجزيئات معتدلة ولأن الشحنة الإجمالية فوق المعقد تكون 3+ فإن هذا المعقد يقوم على الأيون Co^{3+}. تملك أيون الكوبالت الثلاثي التوزع الالكتروني : [Ar]3d. تبين التجربة أن أيون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{+}$ تكون منخفضة السبين.

وللحصول على توزع إلكتروني منخفض السبين لأيون المعقد تملأ المجموعة الطاقة الأخفض للمدارات كلياً قبل إضافة الإلكترونات للمدارات الأعلى طاقة.

لا يملك أيون المعقد d^6 إلكترونات عزباء وهكذا يكون ديامغناطيسية.

التوزع الالكتروني للسبين المنخفض لثماني الوجوه $[Co(NH_3)_6]^{+}$:

$d_{x^2-y^2}$ ___ d_{z^2} ___ Δ_o

↑↓ d_{xy} ↑↓ d_{xz} ↑↓ d_{yz}

2- مرة ثانية ، هذا معقد الكوبالت الثلاثي ذو ست الكترونات d.

تبين التجربة أن هذا المعقد يكون مرتفع السبين الأمر الذي يعني أن انقسام الحقل البلوري Δ_0 يكون أصغر في $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.

للحصول على التوزع الالكتروني لأيون المعدن $d^6(Co^{3+})$ في $[CoF_6]^{3+}$ نضع إلكتروناً واحداً في كل من مدارات d الخمسة وبعدها نضع الإلكترون السادس في أحد المدارات الأخفض طاقة يملك المعقد أربعة إلكترونات غير متزاوجة ويكون بارا

التوزع الالكتروني للسبين المرتفع لثماني الوجوه $[CoF_6]^{3-}$:

↑ $d_{x^2-y^2}$ ↑ d_{z^2} Δ_o

↑↓ d_{xy} ↑ d_{xz} ↑ d_{yz}

تمرين -4- التوزعات الإلكترونية للسبين المرتفع والمنخفض – المغناطيسية

أعط ، من أجل كل من أيونات المعقدات التالية ، عدد الأكسدة لأيون المعدن وصف بالشرح والرسم التوزعات الإلكترونية للسبين المرتفع والمنخفض ؛ ثم أعط عدد الالكترونات غير المتزاوجة في كل حالة واذكر فيما إذا كان كل منهما بارا مغناطيسية أو ديا مغناطيسية :

I- $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ ؛ II- $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

7- ألوان المركبات التساندية

7. Colors of Coordination Compounds

إحدى أهم خواص العناصر الانتقالية أن مركباتها تكون على الأغلب ملوّنة، في حين أن مركبات معادن المجموعات الرئيسية تكون عادة غير ملوّنة انظر الأشكال-6 و -19 و -38.

ومع تفهم انقسام المدار -d ، نستطيع الآن أن نشرح منشأ الألوان للمعقدات.

الشكل-38- تكون مركبات العناصر الانتقالية على الأغلب ملوّنة.



من اليسار إلى اليمين محاليل مائية لأملاح نترات Fe^{3+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} .

ولكن أولاً دعنا ننظر عن كثب أكثر إلى ماذا نعني باللون ؟

7.1- Color

7-1- اللون

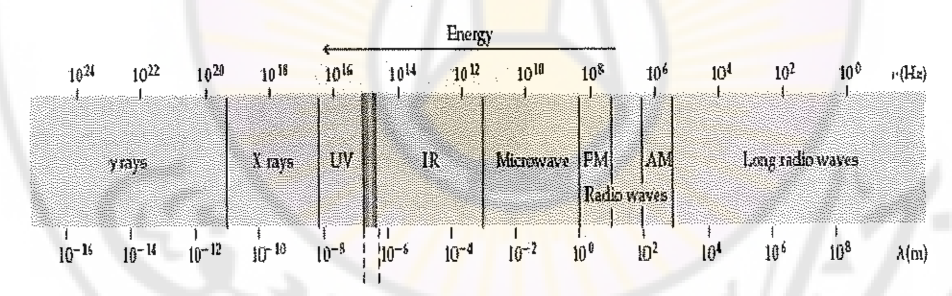
يمثل إشعاع الضوء المرئي -Visible light radiation ذي الطول الموجي nm (700 – 400) جزءًا صغيراً جداً من الطيف الكهرومغناطيسي -Electromagnetic Spectrum.

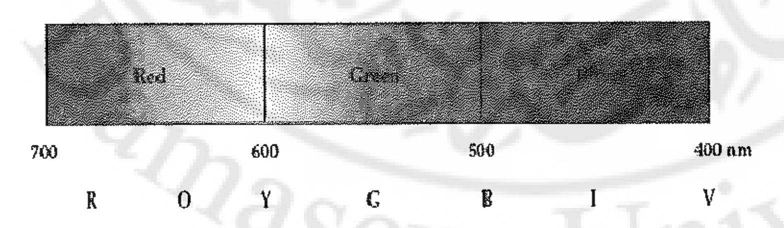
وضمن هذا المجال للطيف تكون جميع الألوان التي نراها عندما يمرر الضوء الأبيض عبر الموشور وهي :

الأحمر والبرتقالي والأصفر والأخضر والأزرق والنيلي (أزرق غامق) والبنفسجي واختصاراً ROYGBIV ، الشكل-39.

تتزايد طاقة الإشعاع من نهاية الأمواج الراديوية -Radiowave للطيف (حيث تواتر الإشعاع ν منخفض وطول موجي λ مرتفع) إلى نهاية إشعاعات غاما γ (حيث تواتر مرتفع وطول موجي منخفض).

الشكل-39- الطيف الكهرومغناطيسي (الأعلى) وضمنه إشعاع الضوء المرئي (الأسفل).





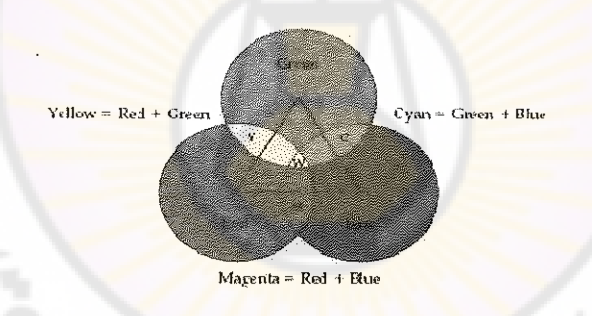
يؤلف الضوء المرئي جزءًا صغيراً جداً من كامل الطيف.

قام اسحق نيوتن –I. Newton بتجارب على الضوء ، وتوصّل من خلالها أنّ إدراك العقل للضوء يتطلب فقط ثلاثة ألوان! فعندما نرى الضوء الأبيض فإننا نرى مزيجاً من الألوان كتراكب لألوان : الأحمر والأزرق والأخضر. وإذا تمّ امتصاص لون أو أكثر من هذه الألوان فعندئذ يمكن أن يمر ضوء الألوان الأخرى عبر عينينا ؛ ومن ثمّ تدرك عقولنا اللون وتفسره.

ولفهم الألوان الملاحظة للمركبات ، فإننا نقسّم مجال الطيف الضوئي إلى ثلاث مناطق عريضة هي الأحمر والأخضر والأزرق ، انظر الشكل–40.

الألوان الأولية (الأساسية) هي الأحمر والأخضر والأزرق. يمكن بإضافة لونين أوليين إلى بعضهما أن ينتج لون ثالث ، فعلى سبيل المثال ينشأ السماوي –Syan (الأزرق الفاتح) من إضافة الأخضر والأزرق ؛ وينشأ الأصفر من إضافة الأخضر إلى الأحمر.

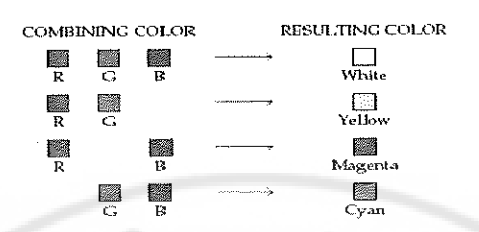
الشكل–40– يمكن أن تستخدم أقراص نيوتن لشرح إدراك ألوان الضوء.



وبدلاً من ذلك ، يُمكن أن نفكّر باللون عندما ينشأ من طرح اللون من الضوء الأبيض ، فبإزالة اللون الأحمر من الضوء الأبيض ينتج اللون السماوي.

تظهر الألوان الرئيسة : الأحمر والأخضر والأزرق – عند زوايا المثلث المتراكب من أقراص الألوان ؛ وتظهر الألوان الثانوية : الأصفر (الأخضر + الأحمر) والسيان –cyan (أخضر + أزرق) والأرجواني –magenta (أحمر + أزرق) عند أطراف (حروف) المثلث. يمثل الشكل–41 بطريقة أخرى.

الشكل-41- طريقة أخرى لعرض الألوان.



تشتق الألوان الثانوية الثلاثة المبينة على اليمين : السماوي والأصفر والأرجواني من إضافة الألوان الأولية المشار إليها ؛ وبدلاً من ذلك ،ينتج اللون الثانوي إذا طرح أحد الألوان الأولية الثلاثة. فعلى سبيل المثال ، يشاهد الأصفر إما من إضافة الأحمر والأخضر ؛ أو بطرح (أو بغياب) اللون الأزرق من الضوء الأبيض.

ينشأ اللون بطريقتين :

أ – بإضافة لونين آخرين ، أو

ب- بطرح الضوء للون معين من الضوء الأبيض.

على سبيل المثال ، إن إضافة الضوء الأزرق إلى اللون الأخضر تقود إلى لون يدعى -cyan ، وبدلاً من ذلك ، إذا طرح اللون الأحمر من اللون الأبيض يبقى لون cyan. لنطبّق الآن هذه الأفكار على معقدات المعادن الانتقالية. فمحلول أيون $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ يكون أخضراً. ونحن نعلم أن هذا الضوء هو نتيجة إزالة الضوئين الأحمر (R) والأزرق (B) من الضوء الأبيض.

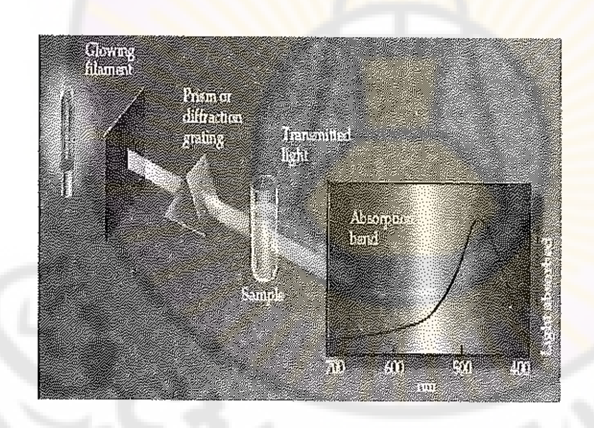
فعندما يمر الضوء الأبيض عبر المحلول المائي لأيون Ni^{2+} ، انظر الشكل-38 ، فإن الضوئين الأزرق والأحمر يُمتصان ، ولكن يُسمح للضوء الأخضر أن يمرّ ومن ثمّ يكون هذا هو الضوء الذي ندركه. وبشكل مشابه ، فإن أيون : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، انظر الشكل-38 ، يكون ذا لون أصفر- برتقالي لأن الضوء الأزرق(B) يُمتص على نحوٍ انتقائي ، وهذا يعني أن المحلول يسمح

بمرور الضوئين الأحمر(R) والأخضر(G).

إن الاستنتاجات الكيفية التي خرجنا بها بخصوص الألوان وامتصاص الضوء يتمّ التثبت منها في المختبر باستخدام وسيلة علمية تدعى مقياس الطيف -spectrophotometer. ويوضح الشكل-42 رسماً تخطيطياً لهذا المقياس.

الشكل-42- مقياس الطيف الضوئي وطيف امتصاص $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

يمرر أولاً الضوء الأبيض الصادر عن سلك متوهّج عبر موشور أو شبكة انعراج تقسّم الضوء وفقاً لتواتراتها الخاصة بكل لون منه. ويُختار لهذا الجهاز تواترٌ محدد ليمرّ عبره محلولٍ المركب المعدّ للدراسة. وإذا لم يُمتص الضوء بالتواتر المعطى ، فإن كثافته الضوئية -intensity لا تتغير ، عندما يبرز فجأة من العينة. ومن ناحية أخرى ، إذا ما تمّ امتصاص ضوء هذا التواتر فإن الضوء الظاهر من العينة يملك كثافة ضوئية أخفض.



صُممت معايير طيفية حديثة لعمل قياسات امتصاص على سائر مجال التواترات. ويعبّر عن طيف الامتصاص: Absorption Spectum من خلال مخطط أو رسم بياني للتواتر أو الطول الموجي للضوء مقابل كثافة الضوء الممتص عند التواتر أو الطول الموجي. فعندما يُمتص الضوء في مجال محدد من التواتر فإن البياني يبيّن عصابة امتصاص -Absorption band. على

سبيل المثال ، يُمتص أيون المعقد : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ في مجال الأزرق تاركاً لونه الأصفر المكمّل (Y=R+G) لتمرّ إلى العين.

لم يقتصر العلماء في دراستهم على المجال المرئي للطيف لدى عمل قياسات على امتصاص الإشعاع الكهرو- مغناطيسي. فأجهزة طيف فوق البنفسجي وطيف تحت الأحمر أنواع معروفة في الأجهزة العلمية في مخابر الكيمياء. وهي تختلف عن مقياس الطيف المرئي الموضح في الشكل-42 ، ويكمن الاختلاف فقط في أن منبع الضوء يجب أن يولّد إشعاعاً في المنطقة الصحيحة للطيف الكهرومغناطيسي ويجب أن يكون الكاشف قادراً على كشف الإشعاع.

7-2- امتصاص الضوء في المعقدات التساندية

7.2. Absorption of Light by Coordination Complexes

ينتج لون المعقد لمعدن انتقالي من امتصاص الضوء في المجال المرئي للطيف. ورغم أن تفاصيل هذه الحادثة ، بسبب الضوء الذي تمّ امتصاصه ، تكون خارج نطاق الرؤية ؛ فإننا نستطيع وصف هذه الحادثة بمصطلحات كيفية.

تنتج الطيوف الذريّة التي استحصلت عندما يُثار إلكترون من سوية طاقية محددة إلى سوية طاقية أخرى. تتوافق الامتصاصات مع الأطوال الموجية

النوعية وترتبط طاقة الضوء الممتص أو الصادر بالسويات الطاقية للذرة أو الأيون المدروس. وبالفعل فإن الفكرة بأن الضوء يُمتص عندما تتحرك الالكترونات بين مستويات طاقية تُطبق على جميع المواد ؛ وهذا هو الأساس من أجل الطيف (ومنه إلى الألوان) للمعقدات التساندية للمعادن الانتقالية. ولأن معظم معقدات المعادن الانتقالية تكون ملوّنة فإننا نستنتج أن السويات الطاقية في هذه المعقدات تتباعد بحيث يُمتص الضوء المرئي.

وفي المعقدات التساندية ، فإن انقسام بين المدارات d- يتوافق كثيراً وطاقة الضوء المرئي ، ومن ثمّ فإن الضوء في المجال المرئي يُمتص عندما تتحرك الإلكترونات من الطاقة الأخفض للمدار d- إلى الطاقة الأعلى للمدار d-. ويُشار لانتقال الإلكترون بين مدارين في معقد بالكتابة d إلى d. ويمكن أن يمثل هذا الانتقال من أجل $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ على نحوٍ كيفي باستخدام مخطط سويات الطاقة كما هو موضح : معقد Co^{3+} ثماني الوجوه ذي سبين منخفض.

الحالة المثارة (المهيّجة) — الحالة الأساسية للسبين المنخفض

$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

Δ_o + energy (Δ_o) (light absorbed)

d_{xy} d_{xz} d_{yz}

7-3- سلاسل المرتبطات الكيميائية الطيفية

7.3. Spectrochemical Series of Ligands

بيّنت التجارب على المعقدات التساندية أنه من أجل أيون معدن معطى فإن بعض المرتبطات تتسبب بطاقة فصل صغيرة للمدارات d- ، في حين أن بعضها الآخر يتسبب بطاقة فصل كبيرة. وبتعبير آخر فإن بعض المرتبطات تخلق حقلاً بلّورياً صغيراً وبعضها الآخر يخلق حقلاً بلّورياً كبيراً. ولقد مثلت المعطيات المطيافية للعديد من معقدات الكوبالت الثلاثي في الجدول-6.

يكون المعقد مع أيون الفلور $[CoF_6]^{3-}$ مرتفع السبين ويملك عصابة امتصاص وحيدة. ويكون هذا الامتصاص في المجال المرئي للطيف. تشير الأطوال الموجية إلى مركز عصابة الامتصاص تلك.

ملاحظة – لاحظ في الجدول-6 الارتباط بين الطول الموجي للضوء الممتص وطاقته النسبية والون.

الجدول-6- ألوان بعض معقدات الأيون Co^{3+} (*).

أيون المعقد	الطول الموجي للضوء الممتص (nm)	لون الضوء الممتص	لون المعقد
$[CoF_6]^{3-}$	700	أحمر	أخضر
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	600 , 420	أصفر ، بنفسجي	أخضر غامق
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	600 , 400	أصفر ، بنفسجي	أزرق مخضر
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475 , 340	أزرق ، فوق بنفسجي	أصفر برتقالي
$[Co(en)_3]^{3+}$	470 , 340	أزرق ، فوق بنفسجي	أصفر برتقالي
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	فوق بنفسجي	أصفر فاتح

نستطيع بذلك أن نستنتج لماذا تملك المعقدات المختلفة ألواناً مميزة (تُعرف بها) فـ :

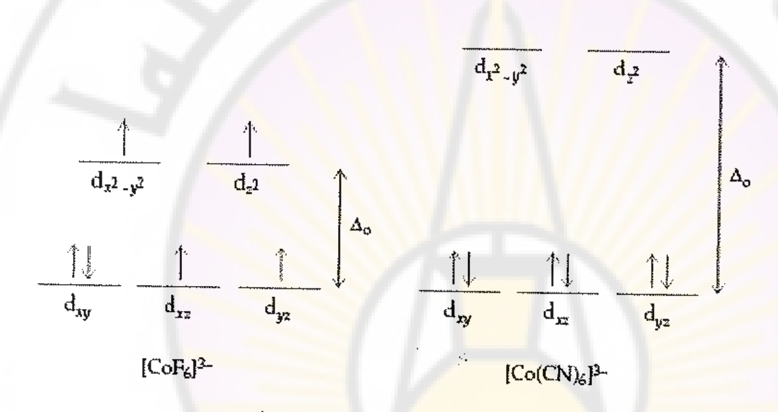
- كلا المعقدين $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Co(en)_3]^{3+}$ يكون ذا لون أصفر برتقالي ، لأنهما يمتصان الضوء في مجال اللون الأزرق للطيف المرئي. لاحظ ، بالمناسبة ، أن هذه المركبات تملك طيوفاً متشابهة جداً وتكون متوقعة لأنهما يملكان ست ذرات أمين مانحة.

- رغم أن المعقد $[Co(CN)_6]^{3-}$ لا يملك عصابة امتصاص في المجال المرئي إلاّ أنه يكون أصفر باهتاً. ويعود ذلك إلى حقيقة أن الامتصاص في مجال فوق البنفسجي يكون واسعاً ويمتد في أقل تقدير حتى المجال المرئي مؤدياً إلى امتصاص مقدار صغير من الضوء الأزرق.

- المعقدان $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ و $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ يملكان امتصاصين متشابهين نوعاً ما في مجالي الأصفر والبنفسجي. ويكون لوناهما بدرجات للون الأخضر باختلاف صغير نتيجة للمقدار النسبي لطيف كل لون يتم امتصاصه.

وهناك تتابع لنهاية الامتصاص العظمى بين المعقدات المدرجة في الجدول السابق يبدأ مجالها من 700 nm من أجل $[CoF_6]^{3-}$ حتى 310 nm من أجل $[Co(Cn)_6]^{3-}$. فالمرتبط هو العامل الرئيس الذي يتغير عدده في هذه السلسة ، ومن ثمّ نستطيع أن نستنتج أن طاقة الضوء الممتص من قبل المعقد تكون متصلة بالانقسام المتفاوت للحقل البلوري Δ_0 بسبب المرتبطات المختلفة.

ويتسبب أيون الفلور بأصغر انقسامات للمدارات-d بين المعقدات المدرجة في حين أن السيان يسبب أعظم انقسام.



تقدم القياسات لطيوف الكثير من المعقدات الأخرى نتائج مشابهة. وبناءً على هذه المعلومات فإنه من الممكن أن تتدرج المرتبطات في قوائم بترتيبها بحسب مقدرتها على انقسام المدارات-d.

هذه السلسة المدعوة بالسلسة الكيميائية الطيفية Spectrochemical Series حددت بمقياس الطيف وموضّحة أدناه :

$$\text{Halides} < C_2O_4^{2-} < H_2O < NH_3 = \text{en} < \text{phen} < CN^-$$

انشطار مداري كبير	انشطار مداري صغير
Δ_o كبير	Δ_o صغير
مرتبطات متشكلة قوية	مرتبطات متشكلة ضعيفة

تكون السلسلة الكيميائية الطيفية قابلة للتطبيق على مجال واسع لمعقدات المعادن والمرتبطات. إن مقدرة نظرية الحقل البلوري على شرح الاختلاف في ألوان معقدات المعادن الانتقالية هو أحد مصادر قوة هذه النظرية.

ونستطيع الآن من الموقع النسبي للمرتبط في السلسلة أن نتوقع السلوك المغناطيسي للمركبات. تذكّر أن المعقدات d^4 و d^5 و d^6 و d^7 يمكن أن تكون ذات سبين مرتفع أو منخفض ، وذلك استناداً إلى انقسام الحقل البلوري Δ_0.

ويتوقع من المعقدات المتشكلة مع مرتبطات قريبة من النهاية اليسرى للسلسلة الكيميائية الطيفية أن تملك قيماً صغيرة لـــ Δ_0 ، وهكذا تكون متوقعة لأن تكون ذات سبين مرتفع. وبالعكس ، فإن المعقدات ذات المرتبطات القريبة من النهاية اليمنى للسلسلة يتوقع أن تملك قيماً كبيرة لـــ Δ_0 وتملك توزعات إلكترونية منخفضة السبين. فالمعقد $[CoF_6]^{3-}$ يكون مرتفع السبين ؛ في حين أن المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ومعقدات أخرى موضحة في الجدول-6 ، يكون منخفض السبين.

تطبيق-6- السلسلة الكيميائية الطيفية

يكون المحلول المائي لأيون المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ذا لون أزرق مخضر. هل تتوقع أن يأخذ المدار d^6 للأيون Fe^{2+} في هذا المعقد توزعاً إلكترونياً بسبين مرتفع أو منخفض ؟

الحـــــل :

باستخدام دولاب الألوان في الشكل-40 ، نرى أن اللون الأزرق المخضر ينشأ عندما يمتص المعقد الضوء الأحمر. يجب أن يكون انقسام المدار -d صغيراً ، وهذا يعني أن الأيون $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ يملك فرصة جيدة لأن يكون معقد مرتفع السبين. إن وجود أربعة إلكترونات غير متزاوجة يمكن التحقق منه تجريبياً.


Damascus University

الفصل الخامس عشر :   الروابط الكيميائية

Chapter-15: The Chemical Bonds

1. Introduction   1- تمهيد

الرابطة الكيميائية هي ظاهرة تواجد الذرات متماسكة معاً في الجزيء أو البلورة. وترجع جميع الروابط الكيميائية لتفاعل الإلكترونات الموجودة في الذرة بشكلٍ أو بأخر. وهذه الإلكترونات هي جزء من المدار الذري للذرة (Atomic Orbital AO) ، ولكن يتمّ في الرابطة تكوين مدار جزيئي (Molecular Orbital MO). وتنتج تفاعلات هذه الإلكترونات النووية من القوى الأساسية للكهرومغناطيسية. وتكوّن الذرات رابطة عندما تصبح مداراتها أقل في الطاقة بعد تفاعلها مع بعضها البعض.

2- طريقة لويس في كتابة الصيغ الكيميائية
2. Lowiss's Method for Writing of Chemical Bonds

تتحدد الخواص الكيميائية والفيزيائية لكل عنصر ، كما هو معلوم ، عن طريق عدد الالكترونات في الطبقة السطحية.

وتتحدد الروابط الكيميائية المتشكلة ، بحيث يُكتب كل عنصر برمزه الكيميائي وحوله عدد من النقاط تساوي عدد الالكترونات في الطبقة السطحية.

يوجد خمسة أنواع مختلفة من الترابط الكيميائي تستخدم لتصنيف أنواع التفاعلات الذرية. وهذه التصنيفات يتمّ تعريفها بواسطة التوزيع الإلكتروني ومستويات الطاقة. وللروابط الفعلية خصائص يَصعب تمييزها ، ولذلك يمكن أن تكون هناك رابطة تشتمل على نوعين من أنواع الترابط الآتية : التساهمية والتساهمية التنافرية والمعدنية والرابطة الهيدروجينية.

ويبيّن الجدول-1 الآتي صيغ لويس لعناصر المجموعات الرئيسية.

الجدول-1- صيغ لويس لعناصر المجموعات الرئيسية.

Group	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Number of electrons in valence shell	1	2	3	4	5	6	7	8 *(except He)*
Period 1	H ·							He :
Period 2	Li ·	Be :	B	C	N	O	F	Ne
Period 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Period 4	K ·	Ca :	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Period 5	Rb ·	Sr :	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Period 6	Cs ·	Ba :	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Period 7	Fr ·	Ra :						

يُقال للإلكترونات الموجودة في المدار الجزيئي لرابطة أنها "متمركز" على ذرة (أو ذرات) معينة ، أو "غير متمركزة" بين ذرتين أو أكثر. ونوع الرابطة بين ذرتين يعرف بتمركز الكثافة الإلكترونية أو عدم تمركزها بين ذرات المادة. ويرتبط العديد من المركبات عن طريق الرابطة التساهمية. ويمكن توقع بناء هذه الجزيئات باستخدام نظرية تكافؤ الرابطة ، ويمكن لنسبة الذرات المتضمنة تفهمها أيضا عن طريق بعض المفاهيم مثل رقم التأكسد.

والمركبات الأخرى التي يكون بنائها أيوني ، يمكن تفهم تركيبها عن طريق نظريات الفيزياء التقليدية. وعموما ، فإن المركبات الأكثر تعقيدا مثل المعقدات المعدنية تحتاج كيمياء الكم لتفهمها.

وفى حالة الترابط الأيوني ، تكون معظم الإلكترونات متمركزة حول ذرات معينة ، ولا تنتقل الإلكترونات بين الذرات كثيراً.

ويتم تعيين شحنة لكل ذرة حتى يمكن تعريف التوزيع المدارات الجزيئية لها. وتتميز القوة بين الذرات (أو الأيونات) بكمية موحدة الخواص من الجهد الكهربائي الساكن.

وبالعكس، ففي الترابط التساهمي ، تكون الكثافة الإلكترونية بين الروابط غير عائدة لذرات معينة ، ولكن تكون في حالة عدم تمركز في المدارات الجزيئية بين الذرات. كما تساعد نظرية الاندماج الخطي للمدارات الجزيئية المشهورة ، على وصف بناء المدارات الجزيئية والطاقات باستخدام المدارات الذرية للذرات الآتية منها. وبعكس الرابطة الأيونية النقية ، فإن الرابطة التساهمية يمكن أن يكون له تباين في الخواص مباشر.

يمكن للذرّات أيضاً أن تكوّن روابط وسيطة بين الرابطة التساهمية والأيونية. وهذا لأن هذه التعريفات مبنية على درجة عدم تمركز الإلكترونات. فيمكن للإلكترونات أن تكون غير متمركزة جزئياً بين الذرات ، ولكن تقضي وقتاً أطول حول ذرة معين أكثر من ذرة أخرى. وهذا النوع من الترابط غالباً ما يُسمى تساهمياً قطبياً. وجميع هذه الروابط تكوّن قوى "بين "الجزيئات وتقوم بإمساك الذرات معاً في الجزيء.

يوجد قوى بين جزيئية والتي تسبب تجاذب أو تنافر الجزيئات. تتضمن هذه القوى التجاذب الأيوني ، الرابطة الهيدروجينية ، وتجاذب ثنائي قطبي – ثنائي قطب ، وتجاذب ثنائي قطب محثوث.

3- أنواع الروابط الكيميائية 3. Kinds of Chemical Bonds

هناك نوعان من الروابط الأساسية بين الذرات في الكيمياء :

I- الرابطة الأيونية : تنتج عن التجاذب الكهربائي بين الايونات الناتجة عن

انتقال إلكترون أو أكثر من ذرة إلى أخرى.

II- الربطة المشتركة : تنتج عن تشارك ثنائية الكترونية أو أكثر بين الذرات.

الجدول-2- مقارنة بين المركبات الأيونية والمركبات المشتركة.

المركبات الأيونية	المركبات المشتركة
▪ تكون المركبات صلبة فقط ، ذات درجات انصهار مرتفعة > 400C° .	▪ تكون غازات (سوائل أو صلبة) ذات درجات انصهار منخفضة > 300C° .
▪ تنحل في المحلات القطبية مثل الماء.	▪ لا تنحل في المحلات القطبية مثل الماء.
▪ لا تنحل في المحلات اللاقطبية مثل الهكسان ورباعي كلور الكربون.	▪ تنحل في المحلات اللاقطبية مثل الهكسان ورباعي كلور الكربون.
▪ محاليله تنقل التيار الكهربائي .	▪ محاليله لا تنقل التيار الكهربائي.
▪ تتشكل من عنصرين مختلفين بالكهرسلبية (معدن ولا معدن).	▪ تتشكل من عنصرين الفرق بالكهرسلبية بينهما كبير (غالبا لا معادن).

ويمكن القول بأن هناك نوعين من المركبات : مركبات أيونية ومركبات مشتركة. والمركبات الأيونية هي المركبات التي تحتوي على روابط أيونية ؛ بينما المركبات المشتركة ترتبط ذراتها بروابط مشتركة. وفيما يلي الجدول-2 الذي يبين أهم خواص هذه المركبات.

3-1- الرابطة الأيونية 3.1. Ionic Bond

تتشكل الرابطة الأيونية نتيجة التجاذب الكهربائي بين الأيونات المتشكلة من الكاتيون والأنيون ، حيث يتشكل الكاتيون من فقدان العنصر لإلكترون أو أكثر فيتحول إلى شحنة موجبة تدعى الكاتيون بينما يكتسب العنصر الآخر هذا الإلكترون (أو أكثر) فيتحول إلى أنيون بحيث يصبح لكل منهما بنية شبيهة بالغاز الخامل.

يمكن أن تكون هذه الأيونات أحادية الذرة مثل أيون الصوديوم Na مع أيون الكلور Cl^- فيتشكل مركبات أيونية أحادية الأيونات. وإذا كانت هذه الأيونات متعددة الذرات كأيون الأمونيوم NH_4^+ وأيون الهيدروكسيل OH^- أو أيون الكبريتات SO_4^{--} ...الخ ، فيتشكل مركبات أيونية متعددة الأيونات.

تحدث الرابطة الأيونية بسهولة عندما يكون أحد العناصر المشاركة بها ذا كمون تأين منخفض (المعادن) والعنصر الآخر ذا إلفة الكترونية مرتفعة (اللامعادن) مثل عناصر الفصيلة الأولى (المعادن القلوية) والفصيلة السابعة (الهالوجينات) ؛ فجميعها يشكل مركبات أيونية. ففي كلوريد الصوديوم NaCl يتخلى الصوديوم عن إلكترون التكافؤ ، ويتحول إلى كاتيون الصوديوم Na^+ ويصبح له بنية شبيه بالغاز الخامل Ne ؛ بينما يكتسب الكلور هذا الإلكترون ويتحول إلى أنيون الكلور Cl^- ويصبح له بنية شبيه بالغاز الخامل Ar.

$$Na \rightarrow Na^+ + e$$

$$Cl + e \rightarrow Cl^-$$

$$Na : 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 \rightarrow Na^+: 1s^2\,2s^2\,2p^6 = [Ne]$$

$$Cl : 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,2p^5 \rightarrow Cl^-: 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,2p^6 = [Ar]$$

يمكن استخدام صيغ لويس لتمثيل التفاعل :

$$Na\cdot + :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \longrightarrow Na^+[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:]^-$$

لا تشير الصيغة الكيميائية كلوريد الصوديوم إلى الصفة الأيونية للمركب فحسب ؛ وإنما تشير فقط إلى نسبة الأيونات يجب علينا أن نعلم عندما يكون الفرق في السالبية الكهربائية كبير يكون ذلك لصالح الرابطة الأيونية ، أي كلما كانت العناصر بعيدة بعضها من بعض كان ذلك لصالح الرابطة الأيونية.

تزداد السالبية الكهربائية عند الانتقال من يسار الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين ومن الأسفل إلى الأعلى ؛ وعلى ذلك يمكن القول بأن مركب فلوريد السيزيوم CsF أكثر أيونية من يود الليثيوم لأن : [Δ(EN) = 3.2] لـ CsF ؛ بينما [Δ(EN) = 1.5] لـ LiI.

وأيضا عناصر الفصيلة الأولى (المعادن القلوية) والفصيلة السادسة تشكل مركبات أيونية فعلى سبيل المثال أكسيد الليثيوم Li_2O ، حيث يتخلى الليثيوم عن إلكترون التكافؤ ويتحوّل إلى كاتيون ويصبح له بنية شبيه بالغاز الخامل He بينما يكتسب الأوكسجين إلكترونين ويتحوّل إلى أنيون ويصبح له بنية شبية بالغاز الخامل Ne.

$$2(Li \rightarrow Li^+ + e)$$
$$O + 2e \rightarrow O^{2-}$$
$$Li : 1s^2\ 2s^1 \rightarrow Li^+ : 1s^2 = [He]$$
$$O : 1s^2\ 2s^2\ 2p^4 \rightarrow O^{-2} : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [Ne]$$
$$2Li\cdot + :\ddot{O}\cdot \longrightarrow 2Li^+[:\ddot{O}:]^{2-}$$

تؤلف أيضا عناصر الفصيلة الثانية (المعادن القلوية الترابية) والفصيلة السادسة مركبات أيونية مثلا أكسيد الكالسيوم وبنفس الطريقة يتخلى الكالسيوم عن إلكتروني التكافؤ ويتحول إلى كاتيون ، ويصبح له بنية شبيه بالغاز الخامل الآرغون– Ar. بينما يكتسب الأوكسجين إلكترونين ويتحوّل إلى أنيون ويصبح له بنية شبيه بالغاز الخامل– Ne.

$$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$$
$$O + 2e \rightarrow O^{2-}$$

$Ca: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^6 4s^2 \rightarrow Ca^{+2}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 = [Ne]$

$O : 1s^2\ 2s^2\ 2p^4 \rightarrow O^{-2} : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [Ne]$

يمكن استخدام صيغ لويس لتمثيل التفاعل :

$$Ca: + :\ddot{O}\cdot \longrightarrow Ca^{2+}\left[:\ddot{O}:\right]^{2-}$$

يُلخّص الجدول-3 الآتي الصيغ العامة للمركبات الأيونية الثنائية التي شكلتها عناصر المعادن "M" وبين اللامعادن "X". في هذه الأمثلة من الرابطة الأيونية ، كل من ذرات المعدن قد فقدت واحداً أو اثنين أو ثلاثة إلكترونات ، واكتسب كلٌ من ذرات اللامعادن واحداً أو اثنين ، أو ثلاثة إلكترونات.

الجدول-3- الصيغ العامة للمركبات الأيونية الثنائية.

مثال	الأيونات	الصيغة العامة	اللامعدن	المعدن
LiBr	(M^{+}, X^{-})	MX	7A	1A
$MgCl_2$	$(M^{2+}, 2X^{-})$	MX_2	7A	2A
GaF_3	$(M^{3+}, 3X^{2-})$	MX_3	7A	3A
Li_2O	$(2M^{+}, X^{-})$	M_2X	6A	1A
CaO	(M^{2+}, X^{2-})	MX	6A	2A
Al_2O_3	$(2M^{3+}, 3X^{2-})$	M_2X_3	6A	3A
Li_3N	$(3M^{+}, X^{3-})$	M_3X	5A	1A
Ca_3P_2	$(3M^{2+}, 2X^{3-})$	M_3X_2	5A	2A
AlP	(M^{3+}, X^{3-})	MX	5A	3A

3-2- الرابطة المشتركة 3.2. Participant Bond

تحدث بين ذرتي لامعدن حيث تشارك كل ذرة بالكترون واحد أو أكثر بحيث يصبح لكل منهما بنية شبيهة بالغاز الخامل ، وتتشكل الرابطة الأيونية عندما يكون الفرق بالكهرسلبية $\Delta(EN)$ صفراً أو صغيراً.

في أغلب المركبات المشتركة تكون الروابط بين الذرات داخل الجزيء قوية نسبياً ، ولكن قوى التجاذب بين الجزيئات ضعيفة نسبيا. ونتيجة لذلك ، والمركبات المشتركة لديها درجة الذوبان والغليان أقل من المركبات الأيونية.

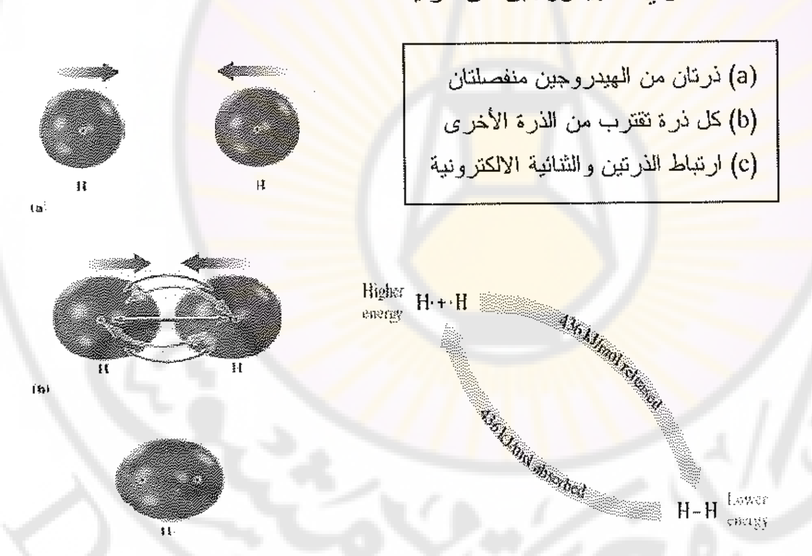
أبسط مثال جزيء الهيدروجين حيث كل ذرة هيدروجين لديها الكترون وحيد $1s^1$ فيحدث اقتراب الذرتين بعضهما من بعض ، لحد ما حيث إن قوى التنافر ما بين النواتين تمنع الاقتراب الى اللانهاية ومن ثم تشارك كل ذرة هيدروجين بالالكترون ، فيتشكل ثنائية الكترونية تابعة لكلا الذرتين أي يتشكل جزيء الهيدروجين نتيجة التجاذب الحاصل مابين الثنائية الالكترونية ونوى الذرتين ، بحيث يصبح لكل منهما بنية شبيهة بالغاز الخامل He كما في الشكل-1 الآتي.

الشكل-1- تشكل جزيء الهيدروجين من ذرتيه.

(a) ذرتان من الهيدروجين منفصلتان

(b) كل ذرة تقترب من الذرة الأخرى

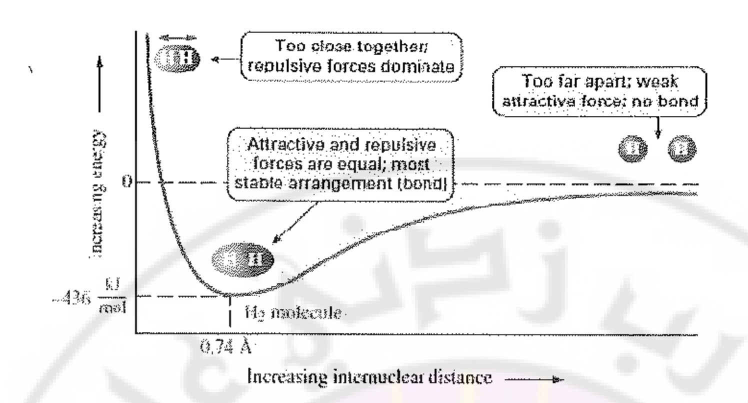
(c) ارتباط الذرتين والثنائية الالكترونية



تكون طاقة الرابطة أقل بكثير من طاقة الذرات المشكلة لهذه الرابطة.

يبين الشكل-2 الآتي أن طاقة الرابطة H-H تبلغ (436 kJ/mol-) والمسافة بين ذرتي الهيدروجين تساوي (0.74 A°) عندئذ يكون الجزيء أكثر استقراراً.

الشكل-2- طاقة الرابطة H-H.



في بعض الذرات تشارك بثنائية واحدة لا تكفي للحصول على بنية شبيهة بالغاز الخامل لذلك يتم التشارك بأكثر من ثنائية يمكن اثنتين فيتشكل رابطة مشتركة مزدوجة أو ثلاث ثنائيات الكترونية ، فيتشكل رابطة ثلاثية مشتركة.

3-2-1- طول الرابطة المشتركة وطاقتها

3.2.1. Length & Energy of Participant Bond

تدعى المسافة بين نواتي الذرتين المرتبطتين برابطة مشتركة بطول الرابطة. تكون الذرات المرتبطة في تلك المسافة أكثر استقرارا من الذرات المفصولة ؛ ويطلق على هذا النوع من الاختلاف في الطاقة بطاقة الرابطة. ويمكن أيضا أن توصف الطاقة التي يجب أن يتم توافرها لفصل الذرات وكسر الرابطة المشتركة بطاقة تفكك الرابطة.

دعنا نقارن بعض أطوال الروابط كربون – كربون والطاقات الموافقة لها.

طول الرابطة A°	1.54A°	1,34A°	1.21A°
طاقة الرابطة (kJ/mol)	346	602	835

ويوضح الجدول-4 التالي طاقة الرابطة لبعض الروابط بواحدة (kJ/mol).

الجدول-4- طاقة الرابطة بواحدة (kJ/mol).

	Single Bonds						Double Bonds	Triple Bonds
	H	C	N	O	F	S		
H	436	413	391	463	563	347		
C		346	305	358	485	272	C=C 602	C≡C 835
N			163	201	283	—	C=N 615	C≡N 887
O				146	190	—	C=O 732 (except	C≡O 1072
F					155	284	in CO_2, where it	
S						226	is 799)	

ويبين الجدول-5 التالي طول الرابطة لبعض الروابط بواحدة الأنغستروم.

الجدول-5- طول الرابطة بواحدة الأنغستروم (A^o).

	Single Bonds						Double Bonds	Triple Bonds
	H	C	N	O	F	S		
H	0.74	1.10	0.98	0.94	0.92	1.32		
C		1.54	1.47	1.43	1.41	1.81	C=C 1.34	C≡C 1.21
N			1.40	1.36	1.34	1.74	C=N 1.27	C≡N 1.15
O				1.32	1.30	1.70	C=O 1.22	C≡O 1.13
F					1.28	1.68		
S						2.08		

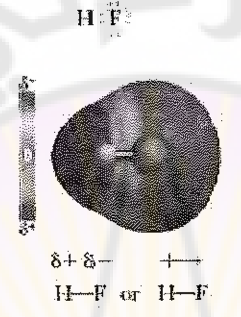
3-2-2- قطبية المركبات المشتركة

3.2.2. Polarity of Paticipant Compounds

يمكن للروابط المشتركة أن تكون قطبية أو لا قطبية. فالجزيئات اللاقطبية ، مثل جزي الهيدروجين ، تكون الثنائية الالكترونية المشتركة لها متوزعة بالتساوي بين ذرتي الهيدروجين المتماثلتين بالكهرسلبية. فمن غير

المنطق أن تقوم ذرة الهيدروجين الأولى بسحب الثنائية الالكترونية باتجاهها أكثر من ذرة الهيدروجين الأخرى ويكون الجزيء لا قطبي. في كل الجزيئات ثنائية الذرة المتماثلة تكون الرابطة فيها لا قطبية مثل : O_2 , N_2, Cl_2 , F_2 وغيرها ... إلخ ، انظر الشكل-3.

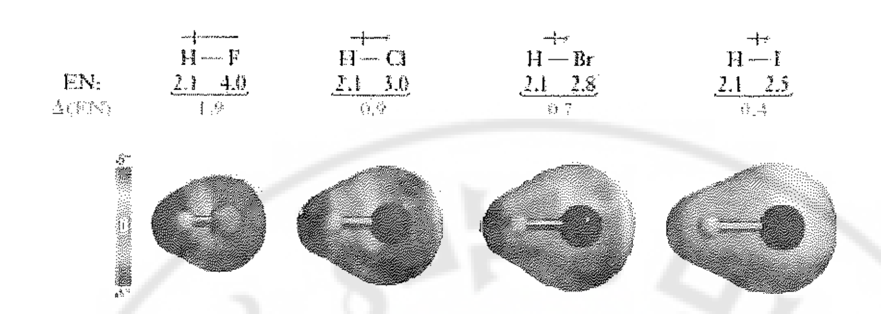
الشكل-3- تشكل الرابطة القطبية لجزيء H-F .



بينما لدى الجزئيات ثنائية الذرة ، التي تتكون من ذرتين مختلفتين بالكهرسلبية، يكون الجزيء قطبي مثل HF ؛ لأنه يتألف من ذرة الفلور ذات الكهرسلبية العالية ، وأعلى من تلك لذرة الهيدروجين ؛ وتقوم بسحب الثنائية الالكترونية المشتركة باتجاهها أي تقضي معظم الوقت باتجاه ذرة الفلور فيحدث انتقال جزئي بالشحنات ، فيأخذ الفلور شحنة جزئية سالبة − δ والهيدروجين شحنة جزئية موجبة +δ .

لدى انفصال الشحنة في الجزيء القطبي يحدث نوع من عزم القطب. ويختلف عزم القطب باختلاف كهرسلبية الذرات ، فمثلاً تحوي الحموض الهالوجينية الآتية : HF , HCl , HBr , HI كلها جزيئات قطبية تختلف بعزم ثنائي القطب. وكلما كانت كهرسلبية الهالوجين أكبر كان العزم أكبر ؛ أي كلما كان الفرق بالكهرسلبية أكبر كان المركب أكثر قطبية ، انظر الشكل-4.

الشكل-4- الرابطة القطبية وتشكل عزم ثنائي القطب.



وعموماً ، كلما كان Δ(EN) كبيراً بين الذرتين المشكلتين للرابطة المشتركة يحدث انفصال أكبر بالكثافة الالكترونية.

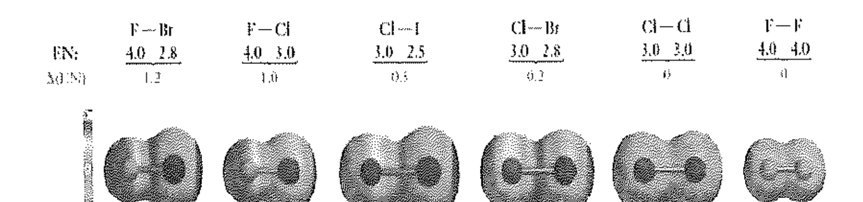
تشكّل الهالوجينات روابط مشتركة فيما بينها ويبين الجدول-6 التالي Δ(EN) للروابط F - Cl , F - Br , Cl - Br , Cl - I ، حيث الرابطة F - Cl أكثر قطبية.

الجدول-6- قيم Δ(EN) لعناصر الهالوجينات.

Elements	Δ(EN)
F, Cl	4.0 − 3.0 = 1.0
F, Br	4.0 − 2.8 = 1.2
Cl, Br	3.0 − 2.8 = 0.2
Cl, I	3.0 − 2.5 = 0.5

ويبين الشكل-5 التالي الروابط السابقة مرتبة من الأعلى قطبية (أقصى اليسار) إلى الأقل قطبية (أقصى اليمين).

الشكل-5- الروابط بحسب تناقص القطبية.



3-2-3- عزم ثنائي القطب 3.2.3. Dipole Moment

يعطى عزم ثنائي القطب من خلال جداء المسافة ما بين الشحنات المتعاكسة في شحنة الحقل المغناطيسي أو الكهربائي المطبق :

$$\mu = d \cdot q$$

يتم قياسه عن طريق وضع عينة من مادة بين لوحين وتطبيق الجهد. هذا يسبب تحولاً صغيراً في كثافة الإلكترونات في الجزيء.

إن الجزيئات القطبية ، كما في : HF و HCl و CO .... إلخ ، عندما تتعرض لحقل كهربائي فإنها تميل إلى أن تصطف كل شحنة في الاتجاه المعاكس لهذا الحقل. وهذا يقلل من الطاقة الكهربائية للجزيئات ، ولا يحدث هذا في الجزيئات غير القطبية مثل F_2 و N_2 وبوساطة المجال الكهربائي.

4- الرابطة التساهمية 4. Contributing Bond

الرابطة التساهمية هي إحدى أشكال الترابط الكيميائي وتتميز بمساهمة زوج أو أكثر من الإلكترونات بين الذرات ، مما ينتج عنه تجاذب جانبي يعمل على تماسك الجزيء الناتج. وتسعى الذرات المساهمة أو المشاركة بإلكتروناتها بطريقة تجعل غلافها الإلكتروني ممتلئاً. و تكون هذه الرابطة دائما أقوى من القوى بين الجزيئية ، الرابطة الهيدروجينية ، كما أنها تماثل الرابطة الأيونية في القوة ، وأحيانا تكون أشدّ قوة منها.

تحدث الرابطة التساهمية كثيراً بين الذرات التي لها كهرسلبية متماثلة (عالية نسبياً)، حيث إنه تلزم طاقة كبيرة لتحريك إلكترون من الذرة. وغالباً ما تنشأ الرابطة التساهمية بين اللامعادن ، حيث تكون الرابطة الأيونية أكثر شيوعاً بين الذرات المعدنية والذرات اللامعدنية. وتميل الرابطة التساهمية لأن تكون أقوى من الروابط الأخرى ، مثل الرابطة الأيونية. وبعكس الرابطة الأيونية حيث ترتبط الأيونات بقوى كهرساكنة (Electrostatics) غير موجّهة. تكون الرابطة التساهمية عالية التوجيه ، ونتيجة لذلك فإن الجزيئات المرتبطة تساهمياً تميل لأن تتكون في أشكال مميزة.

4-1- تاريخ الرابطة التساهمية 4.1. History of Contributing Bond

ترجع فكرة الترابط التساهمي إلى جيلبرت لويس الذي قام في عام 1916 بوصف مساهمة أزواج الإلكترونات بين الذرات. وقد قام باقتراح ما يسمى ببناء لويس أو الشكل الإلكتروني النقطي وتكون فيه إلكترونات التكافؤ الموجودة في غلاف التكافؤ ممثلة بنقط حول الرمز الذري.

وتكون أزواج الإلكترونات الموجودة بين الذرات ممثلة للروابط التساهمية. كما أن الأزواج العديدة تمثل روابط عديدة ، مثل الرابطة الثنائية أو الثلاثية. وهناك طريقة أخرى لتمثيل الرابطة عبر تمثيلها كخط. ففي حين تعطى فكرة تمثيل أزواج الإلكترونات طريقة لتصوّر الرابطة التساهمية ، فإن دراسات ميكانيك الكم تحتاج لفهم طبيعة تلك الرابطة وتوقع تركيب وخواص الجزيئات.

وقد قام كل من والتر هتلر و فريتز لندن بعمل أول توضيح ناجح من وجهة نظر ميكانيك الكم للترابط الكيميائي، وخاصة للهيدروجين الجزيئي ، في عام 1927. وقد كان عملهم مبنياً على أساس تصور رابطة التكافؤ ، وقد افترض أن الرابطة الكيميائية تتكون عندما يكون هناك تداخل جيد بين المدارات الذرية

للذرات المساهمة. وهذه المدارات الذرية تعرف بأن بينها وبين بعضها زاوية محددة ، وعلى هذا فإن تصور رابطة التكافؤ يمكن أن تتوقع زوايا الروابط بنجاح في الجزيئات البسيطة. عادة ما تكون هذه الرابطة بين اللامعادن فقط.

4-2- ترتيب الرابطة 4.2. Order of Bond

ترتيب الرابطة هو مصطلح علمي لوصف عدد أزواج الإلكترونات المتشاركة بين الذرات المكوّنة للرابطة التساهمية. وأكثر أنواع الرابطة التساهمية شيوعاً هو الرابطة الأحادية ، ويتمّ فيها المشاركة بزوج واحد فقط من الإلكترونات. وتسمى كل الروابط التي تملك أكثر من زوج من الإلكترونات روابط تساهمية متعددة. فتسمى الرابطة المشاركة بزوجين من الإلكترونات برابطة ثنائية ، والرابطة المشاركة بثلاثة أزواج تسمى رابطة ثلاثية. وكمثال للرابطة الثنائية في حمض النيتروجين بين N و O ومثال للرابطة الثلاثية سيانيد الهيدروجين بين C و H.

تحوي الرابطة الأحادية على رابطة نوعها σ ، والرابطة الثنائية تحوي رابطة واحدة من نوع σ ورابطة أخرى من نوع π ، والرابطة الثلاثية تحوي رابطة واحدة من نوع σ ورابطتين اثنين من نوع π. والروابط الرباعية ، رغم ندرتها فإنها موجودة ، كما في كلٍ من الكربون والسيليكون يمكن أن يكونا مثل هذه الرابطة نظرياً ؛ ولكن الجزيء الناتج يكون غير مستقر تماماً. وتلاحظ الروابط الرباعية الثابتة في الروابط معادن انتقالية – معادن انتقالية ، وغالبا ما تكون بين ذرتين من المعادن الانتقالية كما المركبات العضوية المعدنية.

أما الروابط السداسية فقد تمّت ملاحظتها أيضا في المعادن الانتقالية في الحالة الغازية ولكنها نادرة أكثر من الرباعية. كما أن هناك حالة خاصة من الرابطة التساهمية تسمى رابطة تساهمية تناسقية.

4-3- صلابة الرابطة 4.3. Hardness of Bond

عموماً ، يمكن للذرات المرتبطة برابطة أحادية تساهمية أن يحدث لهما دوران بسهولة نسبيا. ولكن في الربطة الثنائية والثلاثية يكون الأمر بالغ الصعوبة ، حيث إنه لا بدّ من حدوث تداخل بين المدارات π ، وهذه المدارات تكون في حالة توازي الرنين.

يمكن لبعض أنواع الروابط أن يكون لها أكثر من شكل نقطي فمثلا الأوزون (O_3) في الشكل النقطي. تملك الذرة المركزية رابطة أحادية بإحدى الذرات الأخرى ورابطة ثنائية بالأخرى. ولا يمكن للشكل النقطي إخبارنا عن أيّ من الذرات تملك رابطة ثنائية ، فكل من الذرتين لهما نفس الفرصة لحدوث الرابطة الثنائية. وهذان التركيبان المحتملان يُسميا البناء الرنيني.

وتوجد حالة خاصة من الرنين نشاهدها في الحلقات الأروماتية للذرات (كالبنزن). وتتكون الحلقات الأروماتية من ذرات مرتبة في شكل دائري (متماسك عن طريق الرابطة التساهمية) تتبادل الرابطة الأحادية والثنائية فيما بينها طبقا للشكل النقطي. وفي الواقع تميل الإلكترونات لأن تتوزع بشكل متساوٍ في الحلقة. وكثيراً ما تمثل الإلكترونات التي تشارك في الشكل الحلقي بدائرة داخل الحلقة.

5- الرابطة التساندية 5. Coordination Bond

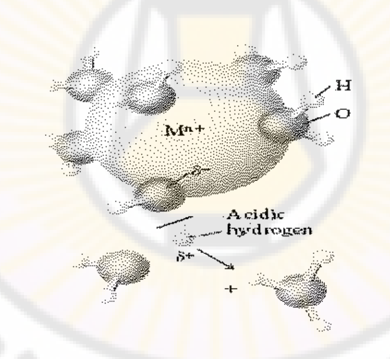
الرابطة التساندية أو الرابطة التساهمية التناسقية هي نوع من أنواع الروابط التساهمية وتتكون نتيجة مساهمة ذرة مع الأخرى بزوج من الإلكترونات غير المشتركة في روابط. تسمى الذرة التي تقدّم زوجاً من الالكترونات بالذرة المانحة donor atom والذرة التي تقدم مداراً فارغاً

تسمى بالذرة المستقبلة acceptor atom. وتنشأ هذه الرابطة بين الذرات لتكوين جزيئات أو بين ذرة في جزئ وأيون أو ذرة في جزئ وذره في جزئ آخر وكمثال عليها الرابطة في أيون الهيدرونيوم.

5-1- المركبات التساندية 5.1. Coordination Compounds

عندما يُحلّ ملح لمعدن انتقالي في الماء فإن جزيئات الماء تتجمع حول الأيونات. وندلّ على ذلك عموماً بإضافة -aq- إلى صيغ هذه الأيونات. وتنجذب النهاية السالبة لجزيء الماء القطبي إلى أيون المعدن المشحونة إيجابياً (الشكل-6) وتنجذب النهاية الموجبة لجزئ الماء إلى الأنيون (الأيون السالب) وبالحقيقة فإن طاقة التفاعل بين المحل والأيون هي التي تدفع عملية الانحلال.

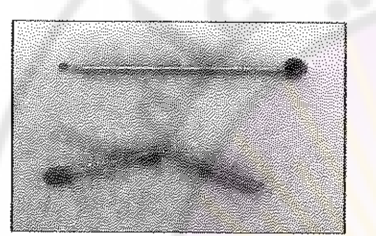
الشكل-6- يكون التجاذب بين جزيئات الماء وأيون المعدن المشحونة قوياً على نحو كافٍ ويمكن لارتباط جزيء الماء أن يخسر بروتوناً إلى الماء المحيط ويكوّن محلولاً حمضياً.

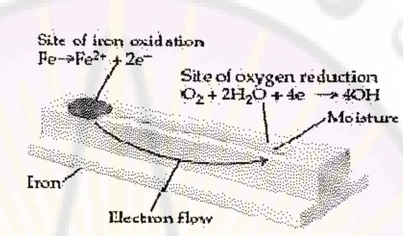


عندما تتبلور الأملاح من المحلول المائي فإن المركب يحتفظ ببعض جزيئات الماء. ويشير الكيميائيون إلى ذلك بإضافة عدد مناسب لجزيئات الماء إلى صيغة الملح. على سبيل المثال ، يكتب كلور الحديدي المائي $FeCl_2.6H_2O$. وتشير هذه الصيغة إلى أن ست جزيئات ماء لكل وحدة $FeCl_2$ تدخل بطريقة ما في البنية البلورية لـــ $FeCl_{2(S)}$.

تشكّل جميع المعادن مركبات تساندية (تشاركية). وبسبب وجود معادن انتقالية أكثر من معادن رئيسية ؛ فإن هذا الموضوع يُدرس عموماً كجزء من كيمياء المعادن الانتقالية. وأحد الأمثلة على الصنف الذي يتشارك فيه كاتيون المعدن (الأيون الموجب) مع عدد من الأنيونات (الأيون السالب) هو أيون الفيروسيانيد $[Fe(CN)_6]^-$ الذي يكون في المحاليل الحاوية على CN^- ، Fe^{2+} في أملاح مثل فيروسيان البوتاسيوم $K_4Fe(CN)_6$ وفي صباغ أزرق بروسيا انظر الشكل-7.

الشكل-7- صدأ الحديد.





أ- (الأيمن) التفاعل الذي يحدث عندما يصدأ الحديد في وسط مائي وبوجود الأوكسجين. يختلف موضع أكسدة الحديد عن موضع إرجاع الأوكسجين ، لأن الإلكترونات يمكن أن تسري عبر المعدن.

ب- (الأيسر) وضع مسمارين في مستنبت هلامي لمشعر الفينول فتالين Phenolphthalein والأيون $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

بدأ المسماران بالصدأ وإعطاء الأيونات Fe^{2+} عند الأطراف أو عند الانحناء. ولأن هذه المواضع تكوّن الآنود الذي يدلّ عليه اللون الأزرق المخضر لكاشف أزرق بروسيا ؛ في المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و Fe^{2+}. والمتبقي من المسمار يكوّن الكاتود ، حيث يرجع O_2 في الماء ليعطي OH^-. ويُستدل على وجود الأيون OH^- باللون الأحمر للمشعر.

وفي تعدين النحاس ، ترجع انحلالية CuCl في NaCl المائي إلى تشكّل الأيون المعقد $[CuCl_2]^-$.

تكون أيونات المركبات المميهة والمعقدات أمثلة لمجموعة كبيرة جداً من المواد المعروفة بأنها مركبات تساندية ويكون الصنف فيها أيون معدن مرتبط بمجموعة لجزيئات معتدلة أو أيونات سالبة. ويمكن أن تكون جزيئات معتدلة ولكن صنف الشحنة الإجمالية الموجبة والسالبة تكون متضمنة فيها.

5-2- تسمية المركبات التساندية

5.2- Naming Coordination Compounds

مثلما هناك قواعد من أجل تسمية المركبات العضوية واللاعضوية البسيطة ، فإن المركبات التساندية تسمى وفقاً للجملة المقامة. على سبيل المثال تسمى المركبات الآتية وفقاً للقواعد المشار إليها أدناه :

المركب	التسمية المنهجية
$[Ni(H_2O)_6]SO_4$	كبريتات سداسي هيدرا النيكل الثنائي
$[Cr(en)_2(CN)_2]Cl$	كلور ثنائي سيان بي ثنائي أمين إتيلين الكروم الثلاثي
$K[Pt(NH_3)Cl]$	بلاتينات ثلاثي كلور البوتاسيوم النشادري

حالما تقرأ القواعد ، لاحظ كيف تطبق على الأمثلة أعلاه :

I- من أجل تسمية المركب التساندي يُسمّى الكاتيون (الأيون الموجب) أولاً ومن ثمّ الأنيون (الأيون السالب). وبهذه الطريقة تسمى جميع الأملاح عموماً.

II- عندما نعطي اسماً لأيون المعقد أو جزيء المعقد ، نسمي المرتبطات أولاً بالترتيب الأبجدي متبوعاً باسم المعدن :

أ - إذا كان المرتبط أنيون ينتهي الاسم فيه بـــ ite أو ate فإن الحرف الأخير e يتحول إلى o [كما في سلفات (كبريتات) ← سلفاتو أو نتريت ← نتريتو].

ب- إذا كان المرتبط أنيون ينتهي اسمه في ide فإن النهاية تتغير إلى o [كما في كلور ← كلورو ، أو سيان ← سيانو].

ج- إذا كان المرتبط جزيئاً معتدلاً فيستعمل عادة اسمه الشائع. والاستثناءات المهمة لهذه القاعدة هي الماء فإن المركب المدعو aqua ammonia ، يدعى ammine و CO الذي يدعى carbonyl.

د- عندما يوجد أكثر من مرتبط وحيد خاص أحادي التشعب ذي اسم محدد ، فإن عدد المرتبطات يُعين بوساطة البادئة المناسبة : di ، tri ، tetra ، penta أو hexa. وإذا كان اسم المرتبط معقداً (سواء أحادي التشعب أو ثنائي التشعب) فإن البادئة تتغير إلى tris أو tetrakis أو pentakis أو hexakis متبوعة باسم المرتبط ضمن قوسين.

III- إذا كان أيون المعقد أنيون فإن اللاحقة ate- تضاف إلى اسم المعدن.

IV- تبعاً لاسم المعدن ، فإن رقم أكسدة المعدن يعطى بالأعداد الرومانية.

يمكن أن تكون المعقدات أكثر صعوبة إلى حدٍ كبير من تلك الموصوفة في هذا الفصل ، ومن ثمّ فإنه يجب أن تطبق قواعد أكثر للمعايير في التسمية. ولكن القواعد الموجزة المختصرة تكون كافية من أجل الأغلبية الواسعة للمعقدات.

تطبيق 3- تسمية المركبات التساندية

سمّ المركبات التالية :

1- $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 3- $Co(phen)_2Cl_2$

2- $K_2[CoCl_4]$ 4- $[Co(en)_2(H_2O)Cl]Cl_2$

الحـل :

1- يملك أيون السلفات (الكبريتات) الشحنة 2- ومن ثمّ فإن أيون المعقد يأخذ الشحنة 2+ ، أي : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ؛ لأن NH_3 هو جزيء معتدل وأيون النحاس هو Cu^{2+}. ونتيجة لذلك يكون اسم المركب كبريتات رباعي أمين النحاس- (tetraamminecopper(II).

2- يوجد أيونان K^+ في هذا المركب ، ومن ثمّ فإن أيون المعقد يملك شحنة 2- : $[(CoCl_4)]^{2-}$. ولأن هناك أربع أيونات Cl^- في أيون المعقد فيكون مركز الكوبالت.
ويكون اسم المركب : بوتاسيوم رباعي كلورو الكوبالتيت
Potassium tetrachloro cobattate (II)-.

3- هذا مركب معتدل ، لأن أيونين Cl^- ومرتبطان من phen (phenanthroline) المعتدل يكونان مرتبطين بأيون الكوبالت الذي يشكّل أيون Co^{2+}. وهذا يعني أن اسم المركب يكون : ثنائي كلوروفين الكوبالت – Dichlorobis (phenanthroline) cobalt(II).

4- هنا يملك أيون المعقد الشحنة +2 ، لأنه يرتبط مع أيوني كلور غير تساندي.
ويجب أن يكون أيون الكوبالت Co^{3+} ، لأنه يرتبط بمرتبطين من :
en (ethylenediamine) المعتدل وجزيء ماء معتدل وأيون كلور Cl^-.
ويكون اسم المركب : كلور ثنائي أمين الكوبالت المائي-
Aquachlorobis (ethylenediamine) cobalt(III) chloride.

تمرين -2- تسمية المركبات التساندية :

سمّ المركبين الآتيين :

- $[Ru(phen)_2(H_2O)CN]Cl$ ؛
- $Pt(NH_3)_2Cl_2$

توضح الأمثلة التالية هذه الأسئلة :

مثال -1- المعقدات التساندية

اكتب صيغة المعقد التساندي الذي يكون فيه أيون المعدن منسقاً لـــ 6 مواقع لأساس لويس:

1- أيون واحد Ni^{2+} يرتبط بجزيئيين من الماء ومرتبطين مع أيونات الحماضات.

2- أيون Co^{3+} يرتبط بأيون واحد من Cl^- وجزيء واحد من النشادر ومرتبطين مع جزيئات ثنائي أمين الايتيلين (en).

الحـــل :

1- في معقد النيكل (II) توجد المرتبطات لجزيئين معتدلين وأيوني أوكسالات $2C_2O_4^{2-}$ وعندما تتحد هذه مع Ni^{2+} فإن الشحنة الإجمالية تكون -2 :

$$Ni^{2+} + 2H_2O + 2C_2O_4^{2-} \rightarrow [Ni(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$$

2- يوجد في معقد الكوبالت الثلاثي جزيئان معتدلان من en وجزيء معتدل من NH_3 وجزيء Cl^-. وعندما تتحد هذه مع Co^{3+} فإن الشحنة الإجمالية هي $+2$:

$$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2(NH_3)Cl]^{2} \rightarrow Co^{3+} + 2NH_2-CH_2-CH_2-NH_2 + NH_3 + Cl^-$$

مثال -2- صيغ المركبات التساندية

أعط رقم الأكسدة لأيون المعدن في كل من المعقدات التالية :

1- $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ ، 2 - $[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]^0$.

الحـــل :

1- يوجد في معقد الكوبالت جزيئان معتدلان من المرتبط الثنائي ثنائي أمين إيتيلين وأيونان من النتريت NO_2^- ولأن الشحنة الكلية على الأيون هي $+1$. فيجب أن تكون :

$$+1 = x + 2(0) + 2(-1) = x - 2 \rightarrow x = 1 + 2 = +3$$

$$Co^{3+} + 2NH_2CH_2CH_2NH_2 + 2NO_2^- \rightarrow [Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2(NO_2)_2]^+$$

2- يتنسق البلاتين مع جزيئين معتدلين من النشادر ومرتبط وحيد من أيون الأوكسالات وهكذا فإن البلاتين يكون في شكل أيون ثنائي (+2) لأن :

$$Pt^{2+} + 2NH_3 + C_2O_4^{2-} \rightarrow Pt(NH_3)_2(C_2O_4)$$

6- الرابطة المعدنية 6. Metalic Bond

هي رابطة كيميائية تحصل بين عنصرين من المعادن ، وتمثّل قوى التجاذب الكهربائي الناتجة بين الأيونات الموجبة ، وهذه الالكترونات السالبة بالرابطة الفلزية وهي التي تربط البلورة المعدنية بالكامل.

عندما ترتبط المعادن بعضها ببعض فإنها لا تكتسب التركيب الالكتروني للغازات النبيلة فمن السهل أن تفقد ذرات المعادن مثل الصوديوم والبوتاسيوم الكترونات تكافؤها لتصبح أيونات موجبة ، لأن كهرسلبيتها تكون منخفضة.

6-1- قوة الرابطة 6.1. Strong of Bond

تتأثر قوة الرابطة المعدنية بعدة عوامل أهمها كثافة الشحنة وحجم الأيون.

تعرف كثافة الشحنة على أنها شحنة الأيون على حجم الأيون ، حيث إن شحنة الأيون هي الشحنة التي يكتسبها المعدن بعد أن يخسر كل الالكترونات الموجودة في المدار الأخير 1+ ، 2+ ، 3+.

أما حجم الأيون فيتناسب تناسباً طردياً وعدد المدارات.

كلما كانت كثافة الشحنة على الأيون أكبر ، كلما زادت قوة الرابطة المعدنية ؛ ونتيجة لذلك تكون درجة الانصهار أعلى.

يرجع الكثير من خصائص المعادن الطبيعية إلى الخصائص التي تمنحها الرابطة المعدنية لطبيعة هذه الرابطة ، فالتوصيل الكهربائي والحراري للمعادن سببه هو حركة الالكترونات الحرة بين الذرات. فحركة الالكترونات الحرة داخل المعدن تنتظم عند تمرير التيار الكهربائي من خلاله وتتقدم الالكترونات من القطب السالب إلى الموجب.

7- الرابطة الهيدروجينية 7. Hydrogen Bond

تتكون الرابطة الهيدروجينية عند اتحاد الهيدروجين مع عناصر ذات كهرسلبية عالية مثل الهالوجينات والأوكسجين. ويكون الارتباط التساهمي بينها وهذه العناصر ذات قطبية عالية نظراً للفارق الكبير في الكهرسلبية مما يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية موجبة على ذرة الهيدروجين مكونة قطباً موجباً وشحنة جزئية سالبة على ذرة العنصر الآخر. وبسبب وجود هذه القطبية العالية فإن أحد طرفي الجزيئة المستقطبة سوف تتجاذب مع طرف جزيئة مجاورة تحمل شحنة جزئية مغايرة ، وهكذا فإن أطراف الجزيئات التي تحمل شحنة سالبة سوف تتجاذب مع أطراف جزيئات تحمل شحنة جزئية موجبة والعكس صحيح ويرمز لها عادة بخط منقط (........).



References

1. General Chemistry by Hamilton Perkins Cady - Forgotten Books, 1916.
2. Introductory Chemistry by Edward W. Pitzer - Bookboon, 2014.
3. Chemistry: The Central Science / Edition 13, by Theodore E. Brown, H. Eugene H LeMay, Bruce E. Bursten, Catherine Murphy, 2014 Publisher: Prentice Hall.
4. Chemistry / Edition 10 by Kenneth W. Whitten, Raymond E. Davis, Larry Peck, George G. Stanley, 2013 Publisher: Cengage Learning.
5. General Chemistry: The Essential Concepts / Edition 7, by Raymond Chang , 2013 , Publisher: McGraw-Hill Education.
6. Introductory Chemistry for Today / Edition 8, by Spencer L. Seager, Michael R. Slabaugh, 2013 , Publisher: Cengage Learning.
7. Fundamentals of Chemistry by Romain Elsair - BookBoon . 2012 Principles of General Chemistry / Edition 3, by Martin Silberberg . Publisher: McGraw-Hill Education , 2012.
8. Chemistry / Edition 11 , by Raymond Chang, Kenneth Goldsby, Publisher: McGraw-Hill Education , 2012.
9. Basic Concepts of Chemistry / Edition 9, by Leo J. Malone, Theodore O. Dolter, 2012 Publisher: Wiley.
10. Principles of General Chemistry / Edition 3, by Martin Silberberg Publisher: McGraw-Hill Education, 2012..
11. Chemistry: Atoms First / Edition 1, by Julia Burdge, Jason Overby Publisher: McGraw-Hill Higher Education, 2011.
12. Introductory Chemistry Online, by Paul R. Young - Wikibooks , 2011.

13.Atoms, Molecules and Matter: The Stuff of Chemistry, by Roy McWeeny - Learning Development Institute , 2011
14.Introductory Chemistry, by David W. Ball - Flat World Knowledge , 2011.
15.Chemistry at the Beginning of the Third Millennium: Molecular Design, Supramolecules, Nanotechnology and Beyond / Edition 1, by Luigi Fabbrizzi , Publisher: Springer Berlin Heidelberg , 2010.
16.Introductory Chemistry (Nasta Edition) / Edition 7, by Steven S. Zumdahl Pub. 2010 , Publisher : Cengage Learning.
17.General Chemistry / Edition 4 by Donald A McQuarrie , Peter A Rock, Ethan B Gallogly , 2010 , Publisher : Royal Society of Chemistry.
18.Chemistry from First Principles / Edition 1,by Jan C. A. Boeyens, 2009, Publisher: Springer Netherlands.
19.CK-12 Chemistry, by S. Bewick, J. Edge, T. Forsythe, R. Parsons - CK-12 Foundation , 2009.
20.Chemical Principles by R.E. Dickerson, H.B. Gray, G.P. Haight - Benjamin/Cummings , 1979.
21. The Nature of Chemistry , An Acadamic Book , by a Group, 2005.
22. Chemistry & Chemical Reactivity Third Edition John C. Kotz & Paul Treichel, Jr", 2006.

Content


Damascus University